BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, BLAISE, G. BERTRAND, A. GAUTIER, HANRIOT, L. MAQUENNE.

RÉDACTEURS :

MM. V. AUGER, BLAISE, L. BOURGEOIS, P. CARRÉ, A. CORVISY, MARCH, MARIE, F. REVERDIN, SOMMELET P. THOMAS, V. THOMAS, VÈZES, WAHL.

Rédacteur en chef : R. MARQUIS

ANNÉE 1918

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXIII.

PARIS

BUREAUX DE LA SOCIÉTÉ : 44, RUE DE RENNES (6e)

MASSON ET Cie, DÉPOSITAIRES

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, boulevard Saint-Germain (6e)

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

LIBRARY

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE DES EXTRAITS

Acide	ac.
Aiguilles	aig.
Alcool	alc.
Aldéhyde	ald.
Anhydride	anh.
Asymétrique	asym.
Au-dessus de, au-dessous de	> <
Bain-mario	B.-M.
Centimètres cubes	cc.
Combinaison, combinaison moléculaire	comb., comb. mol.
Concentré	conc.
Condensation	condens.
Correspondant	corresp.
Cristaux, cristallisation	crist., cristall.
Densité (à 20°, eau à 4°)	$D_4^{20} =$
Dérivé	dér.
Distillation	dist.
Décomposition	déc.
Eau de cristallisation	1,2 Aq
Ébullition	ébull.
Fusible à 200° avec décomposition	F. 200° (déc.)
Gramme	gr.
Indice de réfraction, à 18°	n_D^{18}
Insoluble dans l'eau, etc.	insol. H^2O, etc.
Mètre, millimètre	m., mm.
Molécule, moléculaire	mol.
Parties	p.
Point d'ébullition sous 100mm	$Eb_{100} =$
Point de fusion corrigé	F. (corr.)
Pour cent, pour mille	0/0, 0/00.
Pouvoir rotatoire	p. rot.
Pouvoir rotatoire à 18° (valeur)	$[\alpha]_D^{18} =$
Précipité, précipitation	ppté, pptation.
Préparer, préparation	prép.
Proportionnel	proport.
Propriété	propr.
Réfraction moléculaire	R. M. =
Rendement	Rt
Soluble	sol.
Solution aqueuse, alcoolique	sol. aq., sol. alcool.
Symétrique	sym.
Température	T.
Transformation	transf.

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES POUR LES OUVRAGES EXTRAITS.

Comptes rendus de l'Académie des sciences	*C. R.*
Annales de Chimie et de Physique	*Ann. Chim. Phys.*
Journal de Pharmacie et de Chimie	*Journ. de Ph. et de Ch.*
Bulletin de la Société française de minéralogie	*Bull. Soc. min.*
Annales de l'Institut Pasteur	*Ann. Instit. P.*
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	*R. tr. ch. P.-B.*
Archives néerlandaises	*Arch. néerl.*
Bulletinul Societatii de Sciinte	*Bull. Soc. sci.*
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	*D. ch. G.*
Annalen der Chemie und Pharmacie	*Ann. Chem.*
Monatshefte für Chemie	*Mon. f. Ch.*
Journal für praktische Chemie	*Journ. f. prakt. Ch.*
Journal de la Société physico-chimique russe	*Journ. Soc. phys. chim. R.*
Zeitschrift für physiologische Chemie	*Zeit. physiol. Ch.*
Zeitschrift für physikalische Chemie	*Zeit. physik. Ch.*
Zeitschrift für analytische Chemie	*Zeit. anal. Ch.*
Zeitschrift für anorganische Chemie	*Zeit. anorg. Ch*
Archiv der Pharmazie	*Arch. d. Pharm.*
Dinglers polytechnisches Journal	*Ding. J.*
Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	*Z. f. Kr.*
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paleontologie	*N. J. f. Min.*
Tschermak's mineralogische und petrographische Mittheilungen	*Tsch. min. Mitt.*
Chemiker Zeitung	*Chem. Zeit.*
Zeitschrift für angewandte Chemie	*Zeit. f. angew. Chem.*
Chemische Industrie	*Chem. Ind.*
Journal of chemical Society	*Chem. Soc.*
Chemical News	*Chem. News.*
The journal of the American chem. Society	*Am. chem. Soc.*
American chemical Journal	*Am. chem. Journ.*
American Journal of science	*Am. J. of. sc.*
The Journal of physical Chemistry	*Chemistry.*
Society of chemical Industry	*Soc. chem. Ind.*
Gazzetta chimica italiana	*Gazz. chim. ital.*
Atti della reale Accademia dei Lincei	*Atti r. accad. Lincei.*
Biochemische Zeitschrift	*Biochem. Zeitschr.*
Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie	*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*
Annales de la Société espagnole de Physique et de Chimie	*Ann. Soc. Esp. Ph. Ch.*

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 NOVEMBRE 1917.

Présidence de M. C. Poulenc, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

MM. Octave Bailly, docteur ès sciences, 7, rue Renault à Saint-Mandé (Seine).

Marc Chauvierre, étudiant, 10, rue Cernuschi, à Paris.

Sont nommés membres non résidants :

MM. Joseph Cholat, industriel, 31, rue de Marseille, à Lyon.

Le Docteur Policard, professeur agrégé à la Faculté de médecine, 1, place Raspail, à Lyon.

Est proposé pour être membre non résidant :

M. J. R. Eckman, chimiste chef à l'Essex Aniline Works, South Middleton, Mass., présenté par MM. Poulenc et Marquis.

A l'occasion du centenaire de la naissance de Wurtz, M. Hanriot donne lecture de la notice suivante :

Le Centenaire de Adolphe WURTZ
par MM. Hanriot et R. Wurtz.

Messieurs,

Le 26 novembre 1817, naissait à Strasbourg, Charles-Adolphe Wurtz.

Bien que l'heure présente ne soit guère propice aux manifestations scientifiques, nous avons pensé que le centenaire de cette date ne devait pas rester sans commémoration, et que c'était, pour la Société chimique, un devoir de jeter un coup d'œil en arrière sur l'œuvre immense de l'illustre savant qui fut son fondateur.

Friedel a écrit pour notre *Bulletin*, en 1885, sur la vie et les travaux de Wurtz un exposé magistral, complet, auquel il semble qu'il n'y ait rien à ajouter ; il est loin de nra pensée de songer à le paraphraser, mais en le relisant, il y a peu de temps, il m'a semblé qu'il y avait un côté de la personnalité scientifique de Wurtz que l'on pouvait mettre mieux en lumière, aujourd'hui que ses admirables découvertes sont entrées dans l'histoire et que les théories qu'il soutenait ne sont plus sujettes à controverse.

L'essence même de l'œuvre de Wurtz a été d'ordre métaphysique.

Chez lui le chimiste n'a servi qu'à étayer avec une précision et une lucidité merveilleuse les idées du métaphysicien sur la constitution générale du monde. La théorie atomique a été fondée et établie définitivement par lui, et ce merveilleux expérimentateur n'a réalisé tant de découvertes que pour établir et pour consolider les conceptions qu'il avait sur la matière et sur l'architecture de l'univers.

La théorie des atomes, vaguement ébauchée, à la suite de raisonnements abstraits, par les philosophes de la Grèce, reprise au XVIIe siècle par Gassendi, combattue par Descartes et par Leibnitz, défendue par Voltaire, ne sut, pas plus il y a deux cents ans que dans l'antiquité, trouver un commencement de démonstration dans les spéculations de la raison pure, qui y furent impuissantes. Elles étaient alors le seul moyen dont disposaient les esprits philosophiques pour étayer un système expliquant l'architecture générale de l'univers. Descartes en avait conscience et pensait ne

pouvoir y parvenir « que par certaines semences de vérités qui sont dans nos âmes ». Mais il avait l'intuition obscure que la solution du problème était réservée aux chimistes. A cette époque la chimie n'était rien. Descartes le constate en ces termes: « Je crois que les chimistes ne font que dire des mots hors de l'usage commun pour faire semblant de savoir ce qu'ils ignorent ». Et en effet, il fallut arriver à la fin du XVIIIe siècle, au début du XIXe, à Dalton, pour voir la théorie des atomes prendre corps en s'étayant sur des faits.

Wurtz a tendu tous ses efforts, pendant sa longue carrière scientifique, vers ce même but philosophique : la recherche de la conception générale du monde. Il était pour cela doué des dons les plus rares, l'imagination et l'invention primant chez lui toutes les autres qualités de l'esprit. Il avait coutume de dire que l'imagination était la qualité maîtresse en sciences. Le nombre prodigieux d'idées qu'il a conçues et dont il a mené la réalisation à bien montre à quel point ses facultés inventives étaient puissantes et variées : c'était en même temps un novateur et un combatif. Ses premiers travaux sur l'acide phosphoreux furent contestés par Berzélius et par Rose qui ne s'inclinèrent devant la formule proposée par Wurtz que quand celui-ci eut accumulé des preuves de plus en plus nombreuses.

Dans ce même travail, il énonça l'idée que la molécule d'hydrogène était formée de 2 atomes, faisant ainsi la distinction entre l'atome et la molécule des corps simples, idée tellement osée à cette époque, que le Jahresbericht de Liebig et Kopp, en l'analysant, ne manqua pas de souligner la hardiesse du jeune novateur.

Cette controverse qui accueillit le premier travail de Wurtz, ces objections devaient se poursuivre, en mainte autre occasion, pendant toute sa carrière. Il eut cependant le bonheur d'assister au triomphe des théories qu'il a tant contribué à édifier.

C'est qu'en effet, à l'époque où Wurtz commença ses travaux, la théorie dualistique était admise sans conteste, et voici comment s'exprimait Gehrardt qui venait de créer la théorie des types, progrès incontestable sur la théorie dualistique (1856).

« C'est, disait-il, un préjugé si généralement répandu que l'on peut, par des formules chimiques, exprimer la constitution moléculaire des corps, c'est-à-dire le véritable arrangement de leurs atomes, que j'aurai peut-être de la peine à persuader du contraire quelques-uns de mes lecteurs. La préexistence dans le sulfate de baryte par exemple, de l'acide sulfurique et de la baryte semble si évidente et si conforme à toutes les vérités

acquises, qu'il peut paraître téméraire de vouloir combattre cette opinion. Cependant, rien n'est plus facile que de démontrer qu'elle repose sur une illusion, sur une fausse interprétation des phénomènes. »

Quel démenti profond devaient infliger à Gerhardt les nouvelles idées sur la constitution de la matière, expliquant et prévoyant les nombreux isomères et permettant de les réaliser avec certitude ! Wurtz prit une part immense dans l'établissement de ces théories. La découverte des glycols est le premier exemple de la création d'une classe de corps nouveaux, prévue par la théorie avant d'être réalisée par l'expérience.

Toutefois, si les faits matériels peuvent être aisément rapportés à celui qui les a décrits pour la première fois, il n'en est plus de même pour les idées : la théorie des atomes, si ingénieuse et si ancienne, puisqu'elle remonte aux philosophes d'Elée, 500 ans avant J.-C., avait déjà avec Dalton fait la base d'un système rationnel en chimie. Quelle différence cependant entre ces rêveries intéressantes, mais sans fondements précis, sans conséquences pratiques, et la conception atomique de la chimie moderne dont le rôle précis et créateur a permis de réaliser tant de découvertes de chimie pratique !

Voici du reste comment Wurtz s'exprime sur ces transformations : « la nouvelle Chimie est toujours celle de Lavoisier et les idées actuelles se rattachent aux idées anciennes. Elles se sont fait jour, non par une révolution, mais par un progrès lent et continu. »

Wurtz a eu une part prépondérante dans l'établissement de cette nouvelle chimie, non seulement par les idées qu'il a émises, mais surtout par les vérifications expérimentales qu'il leur a données et par les luttes qu'il a soutenues pour les faire triompher.

Nombreuses ont été les théories chimiques qui se sont succédé ; elles se sont évanouies devant la découverte de faits nouveaux, laissant la place à une nouvelle science qui réalisait un progrès sur l'ancienne.

Mais si Wurtz revenait ici-bas après 33 ans d'interruption, il trouverait intacte la théorie atomique telle qu'il l'a laissée, et rien ne fait prévoir qu'elle doive être prochainement modifiée, tant elle se prête bien à l'interprétation des nouveaux phénomènes que l'on découvre chaque jour. Il n'y a peut-être qu'une seule théorie qui ait eu la même stabilité, celle de Fresnel sur la propagation de la lumière. La raison en est que l'une comme l'autre a été fondée non sur l'interprétation d'un groupe de faits dont l'accroissement

suffit pour la renverser, mais sur le développement d'une conception philosophique de la matière ou de la lumière qui offre un tout autre caractère de généralité.

Dans le domaine de l'idée, l'œuvre de Wurtz s'est encore affirmée par de nombreux écrits, et par des créations destinées à généraliser la science qui lui était chère.

En 1848, il fonda le Répertoire de chimie pure et appliquée qui était l'ébauche du *Bulletin* de notre Société, et qui devait se fusionner avec lui quatre ans plus tard. Mais un service plus grand encore a été rendu par lui à la science, ainsi que l'a pu dire justement Friedel, par la publication du « Dictionnaire de chimie pure et appliquée », commencé en 1868, avec la collaboration d'un grand nombre de savants français, et terminé en 1878. Wurtz a écrit dans cet ouvrage, véritable monument, la célèbre introduction présente encore à vos mémoires, et où il retrace d'un souffle inspiré et dans un style magnifique, l'histoire des doctrines chimiques depuis Lavoisier jusqu'à nos jours.

Mais dans l'œuvre écrite de Wurtz, le Dictionnaire n'est certes pas, au point de vue des idées, le plus important ouvrage. Ses leçons de *Philosophie chimique*, faites à la Société chimique en 1863, celle sur l'oxyde d'éthylène, considéré comme un lien entre la chimie organique et la chimie minérale, ses cours faits au Collège de France, en suppléance de Balard, et où il exposait les nouvelles théories chimiques, enfin la leçon qu'il fit à la Société chimique de Londres sur la constitution de la matière à l'état gazeux, furent comme autant d'étapes qui l'acheminèrent à ce point culminant de son œuvre didactique : le livre sur la *Théorie atomique*.

Dans la *Théorie atomique*, l'ouvrage dont la rédaction lui avait coûté le plus de peines, et aussi procuré le plus de satisfaction, Wurtz put développer dans toute son ampleur ses vues philosophiques sur la conception générale du monde.

Ce livre résume de façon complète l'essence de son œuvre scientifique et met en lumière la nature véritablement métaphysique de son génie; il montre que Wurtz était de la race des grands hommes, des savants de haute envergure, de ceux qui ne recherchent que les grands problèmes et qui embrassent les plus vastes horizons.

Ayant fait les découvertes les plus belles et les plus variées, expérimentateur merveilleux, il sut aussi être chef d'école. Il semait les idées avec la plus généreuse prodigalité, les donnait à ses élèves et, pendant 30 ans, alimenta l'activité scientifique d'un

laboratoire qui restera à jamais célèbre dans les annales de la chimie française.

Mieux encore, ce savant, cet homme de laboratoire, fut le meilleur professeur de son époque : actuellement encore, tous les médecins de France d'un certain âge, n'eussent-ils assisté qu'à un seul de ses cours, se rappellent avec admiration le feu, la verve extraordinaire et l'animation avec laquelle il savait démontrer les vérités les plus abstraites, forçant à tous les instants l'attention et l'intérêt. Cette rare combinaison de facultés inventives et d'un don d'exposition parfait ne s'est peut-être jamais rencontrée à un degré aussi accompli.

Ce grand savant avait avant tout l'amour de son pays ; il le voulait le premier partout. La Science, dit-on, n'a pas de patrie. Il a donné à cet axiome un éclatant démenti, par la première phrase de son Dictionnaire : « la chimie est une science française ». Pour lui la conception de la patrie groupait tous ceux de même race qui ont pensé, qui ont souffert ensemble, et il était fier d'accroitre le patrimoine de son pays par ses découvertes scientifiques.

Après la guerre de 1870, il conçut l'idée de relever la France au point de vue scientifique et industriel, en allant porter la bonne parole au sein même de nos provinces, pour y stimuler l'amour de la science. Bientôt il avait réuni et convaincu Dumas, Broca, Friedel, Delaunay, de Quatrefages, et jeté les bases de l'Association française pour l'avancement des sciences.

On conçoit combien dut être pénible à un tel homme la perte de son pays natal, où s'était passée son enfance et où le rattachaient tant de souvenirs, de l'Alsace passée sous le joug étranger, et sous quel joug !

Il lui a été épargné une autre peine, celle de voir ce que ces mêmes étrangers avaient fait de la science qui lui était si chère, science rabaissée au rôle d'empoisonneuse, et devenue un instrument de mort, entre les mains de ceux qui l'avaient reçue comme une des plus nobles conquêtes de l'esprit.

Espérons qu'un avenir prochain nous montrera Wurtz, dressé en son effigie d'airain, foulant pour toujours le sol natal reconquis, et y affirmant l'idéal qu'il avait donné à l'Association française :

Par la Science, pour la Patrie.

Sur l'emploi du nitrate de magnésie dans la recherche de l'arsenic.

M. Kohn-Abrest rappelle que, si en général, les procédés de destruction des matières organiques par *calcination*, en présence d'oxydants, sauf celui de MM. Armand Gautier et Clausmann, exposent à de fortes pertes en arsenic ; il est des cas où le chimiste devra en tirer parti. Ces procédés lui permettront souvent de se prononcer presque immédiatement, sur la présence ou l'absence des doses d'arsenic excessives au point de vue toxicologique, dans les substances les plus diverses : farines, pains, pâtisseries, chocolats, sirops, sucreries, glucoses, boissons, viandes, médicaments, etc.

La calcination des matières organiques en présence de *nitrate de magnésie*, offre théoriquement l'avantage de fixer l'arsenic sous forme de *pyroarséniate de magnésie*. Malheureusement une forte partie de l'arsenic échappe à l'oxydation totale, et se trouve volatilisée sous forme d'acide arsénieux. On constate, chose assez curieuse, que la perte paraît indépendante de la masse de l'arsenic mise en œuvre. Elle oscille entre les mêmes limites, qu'il s'agisse de quelques dixièmes de milligramme ou d'un centigramme d'arsenic.

Malgré les fortes pertes, qui peuvent atteindre 50 0/0, la calcination avec le nitrate de magnésie permet de déceler la présence des traces excessives d'arsenic et conduit même à l'indication de leur ordre de grandeur. Elle possède d'autre part, l'avantage de donner très rapidement des cendres d'un blanc de neige, entièrement solubles dans l'acide sulfurique plus ou moins étendu, et ainsi prêtes à être directement introduites dans l'appareil de Marsh.

Le mode opératoire varie un peu selon qu'il s'agit d'une matière organique solide et sèche, sirupeuse, humide ou liquide.

S'il s'agit, par exemple, d'un glucose ou d'une farine, on en traite 15 grammes dans une capsule (en porcelaine, platine ou nickel), par 25 cc. d'une solution aqueuse de nitrate de magnésie à 20 0/0. On chauffe d'abord au bain de sable pendant environ 1/4 d'heure, on calcine ensuite vers le rouge moyen (700°) pendant la même durée. Lorsque les cendres sont blanches il n'y a plus qu'à les dissoudre dans le minimum d'acide sulfurique au 1 5, et à employer la solution pour l'appareil de Marsh.

Au cas, où on ne dispose pas d'un appareil de Marsh, on recherchera simplement l'arsenic par le réactif de M. Bougault, en éva-

luant éventuellement la dose d'arsenic précipité, par pesée. A cet effet, il suffit de centrifuger, de séparer le réactif, de laver à plusieurs reprises le précipité à l'alcool que l'on séparera chaque fois par centrifugation. On verse finalement sur un verre de montre taré le précipité délayé dans un peu d'alcool et on chasse ce dernier par évaporation. Le poids du précipité ainsi recueilli, correspond au 9/10 de l'arsenic contenu dans le liquide soumis à l'action de l'hypophosphite (réactif de Bougault).

On arrive ainsi, en moins d'une heure, parfois même en moins d'une demi-heure, sans avoir besoin d'un outillage compliqué, à fournir un renseignement sur la présence de l'arsenic et même à en indiquer très approximativement l'ordre de grandeur. La dose qui en subsiste correspond assez généralement aux 2/3 de l'arsenic existant réellement.

Sur l'essence de criste-marine de diverses régions de la France.

M. Delépine, au nom de M. de Belsunce et au sien, communique les résultats d'analyses d'essences de criste-marine récoltées à Batz, au Cran-aux-Œufs, au cap Ferrat, au Fort-Carré, à Biarritz. Il montre qu'il y a des différences quantitatives dans ces diverses essences. Toutes contiennent les éléments caractéristiques : apiol d'aneth, thymate de méthyle, crithmène. Ce dernier carbure doit être substitué au dipentène dont M. Delépine avait supposé l'existence. L'auteur donne encore d'autres détails pour lesquels il renvoie au travail qui sera publié dans le *Bulletin*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 1. — Sur la chaleur de formation de l'eau liquide à partir de ses ions; par M. J. A. MULLER.

(20.11.1917)

On sait que la neutralisation d'un acide fort par une base forte dégage généralement, en solution aqueuse étendue (une valence-gr. dans 2 litres) et à la température ordinaire, une quantité de chaleur voisine de 14.000 cal.-gr., par atome-gr. d'hydrogène acide. Cependant avec certains acides, ce dégagement de chaleur

est, dans les mêmes conditions de température et de dilution, notablement différent; ainsi pour les acides sulfurique ou fluorhydrique, par exemple, il est voisin de 16.000 cal.-gr. On a attribué, avec raison, ces différences à des degrés variables d'ionisation des acides et de leurs sels dans les mêmes conditions de dilution et de température, mais on n'a pas apporté, jusqu'ici, de preuve directe à cette assertion.

S'il est vrai que les différences observées proviennent uniquement de ce que, dans les mêmes conditions de concentration et de température, les différents acides et leurs sels n'ont pas le même coefficient d'ionisation, ces acides doivent tous donner, en solution théoriquement infiniment diluée et à une même température, le même dégagement de chaleur en réagissant sur une base forte.

J'ai cherché à montrer qu'il en est réellement ainsi, en ce qui concerne les acides chlorhydrique et sulfurique, en faisant réagir ces acides, employés en solutions aqueuses moléculaires (une mol. gr. par litre) sur des solutions de potasse à différentes concentrations, afin d'en déduire ensuite les chaleurs de réaction avec une solution alcaline théoriquement infiniment diluée; en retranchant alors des nombres trouvés, pour chaque acide, les chaleurs de dilution à l'infini de ces derniers (1), on obtient les chaleurs de réaction en solution infiniment étendue.

Pratiquement, ces déterminations présentent quelque difficulté, à cause de l'incertitude de plus en plus grande qu'on éprouve, au fur et à mesure que la dilution augmente, d'évaluer les températures avec une précision suffisante; aussi est-il nécessaire, dans ce cas, de multiplier les lectures du thermomètre dans les meilleures conditions possibles, pour en déduire ensuite les températures initiales et finales par la méthode déjà décrite dans un mémoire antérieur (2). On a eu soin, dans ces déterminations, d'employer une quantité de potasse toujours légèrement supérieure à celle nécessaire à la neutralisation de l'acide; en opérant ainsi, on était certain que la masse de carbonate de potassium contenu dans la solution n'avait subi aucune variation, à la fin de la réaction. Pour préparer les solutions alcalines, on commençait par faire bouillir, dans le calorimètre en platine, de l'eau deux fois distillée de façon à en expulser, autant que possible, les dernières traces d'acide carbonique; après refroidissement, on ajoutait une

(1) *Bull. Soc. chim.*, 4e série, 1913, t. **13**, p. 1054 et 1056.
(2) *Ann. chim. phys.*, 8e série, 1910, t. **20**, p. 116.

masse conue d'une solution de potasse pure puis, après agitation et pesée du calorimètre, on introduisait dans ce dernier le thermomètre pour abandonner ensuite le système, pendant 18 h. environ, dans l'enceinte calorimétrique couverte, dans une salle à température constante. Le calorimètre était lui-même couvert et le registre était tiré juste de la quantité nécessaire pour laisser passer l'extrémité de la pipette servant à introduire l'acide. Ce dernier était du reste contenu dans un grand flacon, placé lui-même dans une enceinte, et sa température, ainsi que celle de la pipette servant à l'introduire dans le calorimètre, ne différaient généralement que de 0°,1 de celle du liquide contenu dans le calorimètre. Dans ces conditions, il était possible, vu la petite masse du liquide acide par rapport à celle du liquide alcalin, de déterminer très exactement la petite variation physique de la température du système due au mélange des liquides, les chaleurs spécifiques des solutions aqueuses d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique, à une mol.-gr. par litre, étant respectivement égales à 0,918 et 0,937 vers 18°. Après avoir laissé l'acide s'écouler librement de la pipette, on soufflait très légèrement dans celle-ci. à deux reprises, dans l'espace de 60 secondes, tout en manœuvrant l'agitateur du calorimètre. Des expériences directes m'ont démontré qu'on peut ainsi compter sur une précision de 1 à 2 millièmes en ce qui concerne la masse du liquide écoulé d'une pipette de 5 cc.; avec les pipettes plus grandes, la précision est augmentée. Ces faits avaient du reste déjà été constatés par Berthelot.

Pour déterminer la valeur en eau du liquide contenu dans le calorimètre, après la réaction, on opérait de la façon suivante.

D'abord, par pesée, ramenée au vide, du calorimètre et de son contenu, la masse du liquide alcalin était connue; cette masse était corrigée, d'après des expériences préliminaires, de la petite quantité d'eau vaporisée ($0^{gr},20$ à $0^{gr},30$) depuis le moment de la pesée du calorimètre jusqu'à la détermination calorimétrique. A cette masse du liquide alcalin, il fallait encore ajouter, pour obtenir la masse totale du liquide, celle de la solution moléculaire d'acide employée. Le dosage de la potasse libre, fait après l'expérience, permettait ensuite de calculer la petite quantité de carbonate de potassium formé, par absorption d'acide carbonique de l'air, pendant le séjour du liquide alcalin dans le calorimètre et de déterminer ainsi complètement la composition de ce liquide. Les chaleurs spécifiques de $KOH + 200H^2O$, $K^2CO^3 + 200H^2O$, $K^2SO^4 + 200H^2O$ et $KCl + 100H^2O$ étant connues, on avait ainsi toutes les

données pour calculer la valeur en eau du liquide dont il s'agit ; d'ailleurs, dans toutes mes expériences, la valeur en eau du calorimètre couvert et de son agitateur, plus celle de la partie plongée du thermomètre, valaient 5gr,63. Voici, à titre d'exemple, une détermination de la valeur en eau du système calorimétrique d'une expérience de neutralisation faite avec l'acide sulfurique :

	gr	gr
$KOH + 200H^2O$	13,51 × 0,9750.....	13,15
$K^2CO^3 + 200H^2O$.....	5,61 × 0,9513.....	5,33
$K^2SO^4 + 200H^2O$.....	76,03 × 0,9434.....	71,72
H^2O à 16°,9.....	518,50 × 0,9995 (1)....	518,24
Calorimètre.....		5,63
Valeur en eau du système.....		614,07

En multipliant la valeur en eau du système par l'élévation de la température et le rapport de la masse moléculaire-gr. de l'acide sulfurique (98gr,086) à la masse-gr. d'acide employé, on obtenait la chaleur dégagée dans la réaction. On a opéré de même pour les chaleurs de neutralisation de l'acide chlorhydrique, de masse moléculaire 36,468, la chaleur spécifique de $KCl + 100H^2O$ étant prise égale à 0,948 vers 18°.

En ramenant, d'après l'ensemble des déterminations faites, toutes les chaleurs de réaction à la température de 17°, on a obtenu les résultats suivants dont chaque nombre est la moyenne de plusieurs déterminations concordantes :

Nature de l'acide.	Dilution mol. de KOH. (v). lit	Chaleur de réaction. (σ). cal-gr
H^2SO^4.....	13,508	32733
—	27,420	32572
—	51,626	32372
HCl.....	13,604	14384
—	48,379	14320
—	78,554	14307

Pour déduire de ces nombres les chaleurs de réaction correspondant à une dilution infinie de la potasse, on suit une méthode de calcul déjà utilisée dans des cas analogues (2), car cette méthode est applicable à tout phénomène continu qui se passe en système fluide dilué et qui, au moins à partir d'une dilution assez

(1) *Annuaire du bureau des longitudes*, pour l'an 1914, p. 387.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 4e série, 1912, t. 11, p. 1003 et t. 13, p. 1055.

grande, varie lentement et *toujours dans le même sens* tout en tendant vers une limite finie quand la dilution tend vers l'infini (1).

En appliquant cette méthode aux nombres donnés plus haut, on trouve ainsi :

$$q = 31471^{\text{cal-gr}}$$

pour l'acide sulfurique et :

$$q' = 14283^{\text{cal-gr}}$$

pour l'acide chlorhydrique.

D'autre part, d'après les chaleurs de dilution à l'infini des solutions moléculaires d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique données dans mon mémoire (t. **13**, p. 1056 et 1054) cité plus haut, ces chaleurs sont, entre 14° et 38°, exprimées par les équations :

$$\omega_t = 268,11 + 250,73\,t - 3,4306\,t^2$$

et

$$\omega'_t = -249,70 + 45,97\,t - 0,8706\,t^2$$

Il résulte de ces équations qu'on a :

$$\omega_{17} = 3539^{\text{cal-gr}}$$

et

$$\omega'_{17} = 280^{\text{cal-gr}}$$

(1) En effet, soit :

$$\sigma = f(v)$$

une fonction de la dilution v qui, à partir d'une valeur assez grande de v, varie continûment dans le même sens et qui, pour $v = \infty$, tend vers la valeur finie q. Soit, d'autre part, α et β étant des constantes, l'hyperbole :

$$(q - \sigma')(v + \alpha) = \beta$$

rapportée aux mêmes axes de coordonnées que la courbe $\sigma = f(v)$ et admettant la même asymptote que cette dernière courbe, $\sigma' = \sigma = q$, parallèle à l'axe des v.

Au fur et à mesure que la dilution augmente, σ' tend vers σ et, par conséquent, pour une dilution assez grande, on a très sensiblement :

$$(q - \sigma)(v + \alpha) = \beta.$$

Si maintenant on connaît trois valeurs σ_1, σ_2, σ_3, de σ correspondant à des dilutions assez grandes v_1, v_2, v_3, on aura les trois équations :

$$(q - \sigma_1)(v_1 + \alpha) = \beta$$
$$(q - \sigma_2)(v_2 + \alpha) = \beta$$
$$(q - \sigma_3)(v_3 + \alpha) = \beta$$

L'élimination des constantes α et β entre ces trois équations donne :

$$q = \sigma_1 + \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)(\sigma_3 - \sigma_1)(v_3 - v_2)}{(\sigma_2 - \sigma_1)(v_3 - v_1) - (\sigma_3 - \sigma_1)(v_2 - v_1)}$$

Au sujet de cette équation, je ferai remarquer que, par suite d'une erreur typographique, l'expression analogue donnée dans mon dernier mémoire, cité plus haut, renferme le terme $v_3 - v_1$ en place de $v_3 - v_2$.

La réaction moléculaire de l'acide sulfurique sur la potasse, en solutions infiniment diluées, est donc égale à :

$$31471 - 3539 = 27932^{cal-gr}$$

et celle de l'acide chlorhydrique, dans les mêmes conditions, à :

$$14283 - 280 = 14003^{cal-gr}$$

D'après la réaction de l'acide sulfurique sur la potasse, la chaleur de formation de l'eau liquide, à partir de ses ions H et OH, est ainsi égale à :

$$\frac{27932}{2} = 13966^{cal-gr}$$

alors que, d'après la réaction de l'acide chlorhydrique sur la même base, cette chaleur serait égale à 14003 cal. gr. à 17° ; comme on le voit, ces deux nombres se confondent sensiblement.

N° 2. — Sur la chaleur d'ionisation, en solution aqueuse, du sulfate de baryum cristallisé et sur la solubilité de ce sel dans l'eau ; par M. J.-A. MULLER.

(20.11.1917)

J'ai montré, dans des mémoires publiés antérieurement (1), qu'en solution aqueuse, l'acide sulfurique se trouve principalement dissocié en ions SO^4 et 2H et qu'une quantité négligeable seulement, de cet acide, se dissocie, à la limite, en ions SO^4H et H ; ce fait est encore confirmé par les résultats trouvés dans le mémoire précédent, où l'on a vu qu'en solution théoriquement infiniment étendue la réaction de l'acide sulfurique sur la potasse donne très sensiblement le même dégagement de chaleur que celle de l'acide chlorhydrique sur la même base, à la même température.

Il résulte de ces constatations que l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de baryum, en solution aqueuse, avec formation de sulfate de baryum précipité, tend, au fur et à mesure que la dilution augmente — la solution étant saturée de sulfate de baryum — à consister en une simple combinaison des ions Ba et SO^4 et que, par conséquent, la chaleur dégagée dans la réaction représente, à la limite, la chaleur de combinaison de ces deux ions, avec formation de sulfate de baryum précipité.

Ainsi pour déterminer la chaleur dégagée, en solution aqueuse

(1) *Bull. Soc. chim.*, 4e série, 1916, t. 19, p. 438.

et à une température donnée, dans la combinaison des ions Ba et SO^4, il suffit de faire réagir, à cette température, le chlorure de baryum sur l'acide sulfurique et de déterminer la valeur limite vers laquelle tend cette chaleur de réaction, les dilutions du chlorure et de l'acide, dans une solution saturée de sulfate de baryum, augmentant indéfiniment. Pour arriver à cette fin, on a fait neuf séries d'expériences à des températures voisines de 14°, 26° et 38° pour déterminer les valeurs des chaleurs de dilution dans l'eau, à ces températures, d'une solution moléculaire d'acide sulfurique (une mol.-gr. par lit.), aux volumes moléculaires voisins de 27, 54 et 108 litres. On fit ensuite neuf autres séries d'expériences qui ont consisté en la réaction de la même solution moléculaire d'acide sulfurique sur des quantités équivalentes de chlorure de baryum, à des concentrations moléculaires voisines de 27, 54 et 108 litres. Les chaleurs de réaction trouvées dans ces dernières expériences, moins les chaleurs de dilution de l'acide aux volumes correspondants représentent les chaleurs de réaction de l'acide sur le sel à ces dilutions.

Dans toutes ces expériences, l'acide double normal employé était contenu dans des ampoules en verre mince qu'on brisait, au moment voulu, à l'aide de l'écraseur en platine. En ce qui concerne les réactions de l'acide sur le chlorure de baryum contenu dans le calorimètre, on a toujours constaté que la température finale, corrigée du refroidissement, au lieu de devenir constante deux minutes environ après le mélange des liquides réagissants — comme cela arrive, en général, dans les réactions en milieu aqueux homogène — ne devenait constante qu'au bout de 5 à 6 minutes : cette différence tient évidemment à une modification de la nature des précipités; examinés au microscope, après les expériences, ces précipités se sont toujours montrés nettement cristallins et il est donc probable que la modification a simplement consisté en le passage de l'état amorphe à l'état cristallin des précipités.

En ramenant, d'après l'ensemble des déterminations faites, tous les nombres trouvés aux températures et aux dilutions indiquées plus haut, on a obtenu les résultats suivants pour les chaleurs dégagées, dans ces conditions, ces chaleurs étant évaluées en calories-grammes par molécule-grammed'acide sulfuriqueemployé dans les réactions :

	27^{lit}	54^{lit}	108^{lit}
14°	8691^{cal}	8061^{cal}	7310^{cal}
26°	8695	8097	7382
38°	8576	7916	7256

Ces quantités de chaleur doivent encore subir une correction due à la solubilité du sulfate de baryum dans le liquide où il a pris naissance. Ce liquide contenait un peu d'acide chlorhydrique, mais, à cause de la faible solubilité du sulfate de baryum, on peut admettre les solubilités moléculaires de ce sel dans l'eau pure, c'est-à-dire d'après Van't Hoff, $1,9978.10^{-5}$, à 18°,4 et $2,6823.10^{-5}$, à 37°,7. D'après ces données, il est facile de calculer les petites fractions du poids moléculaire du sel en solution dans 27, 54 et 108 litres, aux températures de 14°, 26° et 38°. Soit alors, pour un volume et une température données, ε la fraction du poids moléculaire de sulfate de baryum en solution; comme, à cause de la dilution, ce sel peut y être considéré comme étant totalement ionisé, il faudra multiplier la chaleur de réaction correspondante par la fraction $\frac{1}{1-\varepsilon}$, soit, à cause de la petitesse de ε, par $1+\varepsilon$. Les nombres ainsi corrigés sont consignés sur le tableau suivant :

	27^{lit}	54^{lit}	108^{lit}
14°	8695^{cal}	8069^{cal}	7325^{cal}
26°	8700	8107	7400
38°	8582	7927	7277

On déduit de ces nombres, par la méthode utilisée dans le mémoire précédent, les chaleurs de réaction en solution infiniment étendue, soit 5319 cal. à 14°, 5481 cal.. à 26° et 5992 cal., à 38°. Il résulte de ces données qu'entre $t=14°$ et $t=38°$ la chaleur de combinaison des ions Ba et SO^4, en solution aqueuse, avec formation de sulfate de baryum cristallisé, peut être exprimée par l'équation suivante, où T représente la température absolue ($t+273°,1$) :

$$q = 105502,32 - 696,857\,T + 1,2118\,T^2$$

A la température T, la *chaleur d'ionisation*, en milieu aqueux, du sulfate de baryum cristallisé, est égale à $-q$.

L'exactitude de l'expression précédente peut être contrôlée par l'équation :

$$2 \log_e \frac{C_2}{C_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{q\,dT}{1,988\,T^2}$$

qui correspond à la réaction réversible, en milieu aqueux :

$$BaSO^4 \rightleftarrows Ba + SO^4$$

Dans l'équation précédente, C_1 et C_2 sont les concentrations

moléculaires des ions Ba ou SO^4, aux températures absolues T_1 et T_2. Pour $T_1 = 291°,5$ et $T_2 = 310°,8$, cette équation donne, en substituant à q son expression en fonction de T indiquée plus haut :

$$\frac{C_2}{C_1} = 1,348$$

Les solutions saturées de sulfate de baryum étant très étendues, ce sel peut y être considéré comme totalement ionisé, à une quantité négligeable près. Il en résulte que les concentrations C_1 et C_2 sont aussi les solubilités moléculaires du sulfate de baryum aux températures correspondantes ; le rapport des nombres qui expriment ces solubilités doit donc être égal à celui des concentrations C_1 et C_2. A 291°,5 ($t = 18°,4$), la solubilité moléculaire du sulfate de baryum est égale, d'après Van't Hoff, à $1,9978.10^{-5}$ et, à 310°,8 ($t = 37°,7$), elle est égale à $2,6823.10^{-5}$; or, on a :

$$\frac{2,6823.10^{-5}}{1,9978.10^{-5}} = 1,343$$

Comme on le voit, l'accord est très satisfaisant.

N° 3. — Recherches sur l'aspirine (V). Action de l'acide salicylosalicylique sur la solidification de l'aspirine en anneaux concentriques ; par MM. D. E. TSAKALOTOS et S. HORSCH.

(11.7.1917).

L'aspirine chauffée jusqu'au point de fusion et même au-dessous se transforme en partie en acide salicylosalicylique. $0^{gr},649$ d'aspirine chauffés pendant une heure à 130° ont perdu en poids $0^{gr},122$, ce qui correspond à une transformation de 66 0/0 de l'aspirine en acide salicylosalicylique, d'après l'équation :

$$2\,C^6H^4\begin{cases} O(CH^3CO) \\ COOH \end{cases} = \begin{matrix} CH^3CO \\ CH^3CO \end{matrix}\Big\rangle O + O\begin{cases} C^6H^4COOH \\ CO.C^6H^4.OH \end{cases}$$

L'acide salicylosalicylique ainsi obtenu est une masse transparente et gélatineuse.

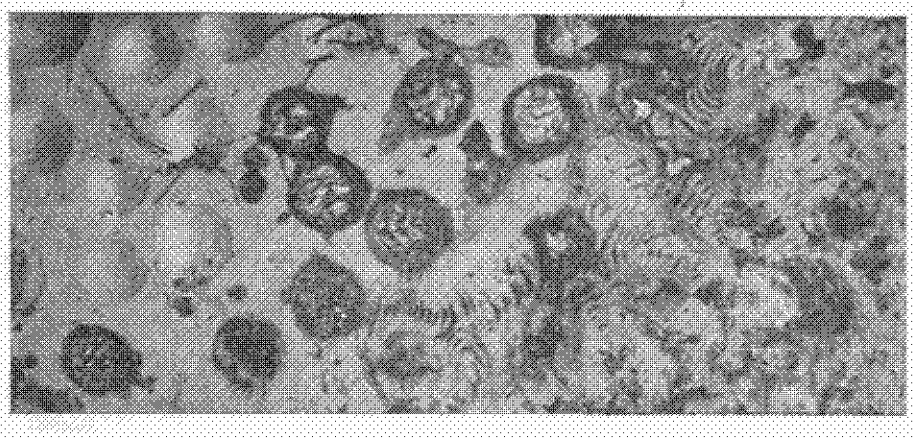
Comme il a été décrit (1) l'aspirine chauffée sur un porte-objet jusqu'à fusion se solidifie sous forme d'anneaux concentriques. Mais, en même temps, on se trouve en présence d'acide salicylosalicylique. Il était à savoir, d'après les expériences classiques de

(1) TSAKALOTOS et HORSCH, *Bull. Soc. Chim.*, 1916, t. 19, p. 321.

F. Wallerant (1), quelle est l'action de cet acide sur la formation de ces éléments d'anneaux concentriques. Dans ce but nous avons préparé de l'aspirine très pure. Des solutions très étendues de cette aspirine, dans les alcools méthylique et éthylique, ont été laissées s'évaporer à la température ordinaire sur des porte-objets. Nous avons pu obtenir sur plusieurs de ces préparations les formations en anneaux concentriques. De cette expérience, on conclut que la présence d'acide salicylosalicylique n'est pas nécessaire pour la formation de ces éléments.

Dans les mêmes solutions d'aspirine nous avons ajouté de très petites quantités d'acide salicylosalicylique. Nous avons alors remarqué que la formation des anneaux concentriques était bien plus fréquente que dans le cas précédent. La présence de l'acide salicylosalicylique facilite, en conséquence, la formation de ces anneaux, sans être indispensable.

La figure 1 montre cette action de l'acide salicylosalicylique. Sur



Acide salicylosalicylique. Aspirine.

un porte-objet nous avions placé à gauche de l'acide salicylosalicylique et à droite de l'aspirine. Après dissolution par l'alcool méthylique, on remarque que la solidification se fait surtout au point de rencontre des deux corps en anneaux concentriques.

Une analogie existe entre ces expériences et celles de Famintzin, (2) de Vogelsang (3) et de Bütschli (4). Famintzin par l'action réciproque de solutions concentrées de chlorure de calcium et de carbonate de potassium a obtenu des précipités sphéroïdaux com-

(1) Wallerant, *Bull. Soc. min.*, 1907.
(2) Famintzin, *Verhandl. naturh. med. Ver.*, zu Heidelberg, t. 5, p. 18.
(3) Vogelsang, *Die Krystalliten*, Bonn, 1875.
(4) Bütschli, *Untersuchungen über Structuren*, Leipzig, 1878.

posés de couches concentriques ainsi que des éléments de forme analogue à ceux de grains d'amidon.

Par les expériences de Vogelsang il a été démontré que le nombre de ces éléments était plus grand lorsqu'on ajoute une petite quantité de gélatine; mais, comme il a été démontré par Bütschli la formation de ces éléments se fait même sans la présence de la gélatine.

Ces expériences présentent un intérêt spécial pour la théorie de la morphogénèse, car ces structures symétriques sont très liées avec les structures qu'on remarque chez certains corps organisés, comme les grains d'amidon, les cocolithes, etc.

Nous reviendrons sur le sujet de structures symétriques périodiques, en publiant les résultats que nous avons obtenus avec plusieurs corps organiques : l'α-naphtol, l'hydrazobenzène, le phénanthrène, etc.

(Athènes, laboratoire de Chimie de l'Université.)

N° 4. — Nouvelle méthode de déshydration des oximes par catalyse ;

par MM. Alph. MAILHE et F. de GODON.

(16.11.1917)

On sait que la déshydratation des aldoximes RCH=NOH, conduit au nitrile RCN. Cette réaction a lieu à froid en présence de chlorure d'acétyle ou d'anhydride acétique. Moureu a montré que l'on pouvait substituer à ces deux corps, le chlorure de thionyle $SOCl^2$. Tous ces corps sont nécessairement perdus après la réaction, puisque l'eau provenant de la déshydratation de l'oxime les détruit.

Il nous a paru intéressant de voir si l'on pouvait réaliser cette réaction par voie catalytique, en nous servant d'oxydes déshydratants tels que l'alumine, la thorine, par exemple.

Lorsqu'on dirige des vapeurs d'isovaléraldoxime :

$$(CH^3)^2CHCH^2CH{=}NOH$$

sur de l'alumine précipitée chauffée entre 350-370°, on constate un très faible dégagement gazeux d'oxyde de carbone. Le liquide recueilli forme deux couches : une inférieure constituée par de l'eau; la supérieure facile à séparer soumise à la distillation laisse d'abord passer entre 90° et 125°, un liquide aqueux, alcalin, puis le thermomètre devient stable entre 125-130° et presque tout le

produit distille à cette température. Ce produit est constitué par l'isoamylnitrile, provenant de la déshydratation de l'isovaléraldoxime. Nous l'avons identifié en le transformant en isoamylamine par hydrogénation sur le nickel divisé à 200°.

L'œnanthaldoxime est cristallisée. Elle fond à 50° et bout à 195°. Ses vapeurs dirigées sur de l'alumine chauffée à une température de 350-360°, se transforment par déshydratation dans le nitrile correspondant, l'heptane nitrile, qui bout à 175-177°.

$$CH^3(CH^2)^5CH{=}NOH = H^2O + CH^3(CH^2)^5CN$$

Nous avons transformé ce nitrile en heptylamine $CH^3(CH^2)^5CH^2NH^2$, par hydrogénation sur le nickel, et nous avons isolé son chlorhydrate.

La même réaction de déshydratation a lieu également lorsqu'on emploie l'oxyde de thorium comme catalyseur. A 340-360°, l'isovaléraldoxime et l'œnanthaldoxime se changent dans les nitriles correspondants.

La déshydratation des cétoximes $R^2C{=}NOH$, n'a jamais été réalisée par voie chimique. Bien que dans ce cas, les deux résidus aliphatiques ne soient pas attachés au même atome de carbone, comme dans le cas de l'amine secondaire, la diisoamylamine, qui nous a conduits au nitrile isoamylique (1), nous avons cependant essayé de voir si les cétoximes ne pouvaient pas subir une déshydratation qui fournirait le nitrile.

Nous avons préparé avec de bons rendements l'isobutyronoxime $(CH^3)^2CH\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}CH(CH^3)^2$ bouillant à 183° et l'isovaléronoxime $(CH^3)^2CHCH^2\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}CH^2CH(CH^3)^2$ bouillant à 205°, par action de l'hydroxylamine sur l'isobutyrone $(CH^3)^2CHCOCH(CH^3)^2$ et sur l'isovalérone $(CH^3)^2CHCH^2COCH^2CH(CH^3)^2$.

Les vapeurs d'isobutyronoxime ont été dirigées sur de l'oxyde de thorium ou sur l'alumine chauffés à 350-360°. Un dégagement gazeux assez lent a lieu.

Le liquide recueilli est formé de deux couches : l'inférieure qui est constituée par de l'eau et la supérieure soumise à la distillation laisse passer entre 105-110°, l'isobutanenitrile $(CH^3)^2CHCN$.

La cétoxime s'est donc déshydratée, contrairement à toute pré-

(1) A. Mailhe et F. de Godon, *C. R.*, t. 165, p. 557.

vision, en détachant un résidu de la molécule sous forme de carbure éthylénique, le propylène :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}CH\!<\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} = CH^3CH{=}CH^2 + H^2O + (CH^3)^2CHCN$$

De même, les vapeurs d'isovaléronoxime ont fourni une certaine proportion de nitrile isovalérique lorsqu'on les dirige sur l'alumine ou la thorine chauffées entre 360-380°. Nous avons identifié ces nitriles en les hydrogénant sur le nickel divisé; ils ont fourni en même temps que de l'ammoniac, les amines primaire et secondaire correspondantes.

Il ne faut pas croire cependant que la réaction soit dans ces deux cas aussi simple que nous venons de l'indiquer. Nous avons dit qu'il y avait dans cette transformation dégagement d'un gaz qui à l'analyse a montré qu'il était formé d'hydrogène et de 1/3 de carbure éthylénique, d'ammoniac et d'une certaine dose d'oxyde de carbone. En outre, le liquide d'où le nitrile a été isolé renferme toujours une certaine dose d'amine et une portion liquide importante bouillant jusqu'à 300°, à réaction nettement alcaline.

On sait que les cétoximes tendent à s'isomériser en amides substituées, par action de l'acide sulfurique. Cette isomérisation s'est-elle effectuée partiellement au contact des agents catalyseurs? Il se serait produit dans le cas de l'isovaléronoxime, par exemple, l'alcalamide $(CH^3)^2CHCH^2CONHCH^2CH(CH^3)^2$ qui, en perdant l'oxyde de carbone aurait fourni la diisobutylamine $[(CH^3)^2CHCH^2]^2NH$, bouillant à 140°. Il semble qu'il pourrait en être ainsi, car nous avons trouvé au-dessus du point d'ébullition du nitrile, une petite portion d'un liquide bouillant de 135° à 145°, à réaction nettement alcaline.

Dans tous les cas, l'on voit que par voie catalytique, il est possible d'effectuer la déshydratation des aldoximes vers le nitrile et, celle des cétoximes qui fournissent également un nitrile de richesse carbonée moindre.

N° 5. — Influence du remplacement d'un atome de H en β par un groupe C^6H^5 dans les acides phényl-α-oxycrotonique et phényl-γ-oxycrotonique; par M. J. BOUGAULT.

(7.11.1917)

Les acides isomères phényl-α-oxycrotonique (I) et phényl-γ-oxycrotonique (II) sont remarquables par les nombreuses réactions

(isomérisation, oxydation, etc.) qu'ils subissent avec de très bons rendements.

(I) $C^6H^5.CH{=}CH.CHOH.CO^2H$

(II) $C^6H^5.CHOH.CH{=}CH.CO^2H$

Comme on sait que, dans de nombreux cas, l'hydrogène du carbone voisin de la fonction modifiée ou déplacée (ici la fonction alcool), joue un rôle important dans le processus de la réaction, il était intéressant de voir comment se comporteraient les mêmes acides, après la substitution de l'H en β par un groupement C^6H^5 ; en d'autres termes, quelle serait la manière d'être des acides phényl-α-oxycrotonique β-phénylé (III) et phényl-γ-oxycrotonique β-phénylé (IV) ainsi obtenus :

(III) $C^6H^5.CH{=}C(C^6H^5).CHOH.CO^2H$

(IV) $C^6H^5.CHOH.C(C^6H^5){=}CH.CO^2H$

C'est le but de la présente note.

Les quatre acides dont il va être question ont été préparés ainsi qu'il suit :

1° L'acide phényl-α-oxycrotonique (F. 137°), obtenu d'abord par Fittig, a été préparé par le procédé que j'ai indiqué (1) ;

2° L'acide phényl-γ-oxycrotonique (F. 91°), résulte de l'isomérisation du précédent ainsi que je l'ai montré (2) ;

3° L'acide phényl-α-crotonique β-phénylé (F. 125°) a été découvert par Erlenmeyer (3) ; je l'ai préparé par le procédé de cet auteur ;

4° L'acide phényl-γ-oxycrotonique β-phénylé (F. 161°), s'obtient par le moyen indiqué dans ma note récente, c'est-à-dire par la réduction de l'acide phényl-γ-oxycrotonique β-phénylé α-iodé (4) ;

A. — Commençons par fixer la nature des réactions sur lesquelles vont porter les comparaisons à effectuer.

I. — L'acide phényl-α-oxycrotonique donne les réactions suivantes :

(1) *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1468 et *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 7e série, 1913, t. **8**, p. 295.

(2) *C. R.*, 1913, t. **157**, p. 377 et *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 7e série, 1913, t. **8**, p. 393.

(3) *Liebig's Annalen*, t. **333**, p. 163.

(4) *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. **21**, p. 255.

a) Sous l'action des alcalis (et même des carbonates alcalins), il s'isomérise en acide benzylpyruvique ;

b) Sous l'action des acides minéraux énergiques, il s'isomérise en acide benzoylpropionique ;

c) Sous l'action des acides d'avidité moyenne (acide oxalique), il s'isomérise partiellement (réaction réversible) en acide phényl-γ-oxycrotonique ;

d) Sous l'action de l'iode en excès et du carbonate de soude, il est oxydé et donne l'acide benzalpyruvique ;

e) Sous l'action de l'iode et d'un léger excès de bicarbonate alcalin, il fixe IOH et donne une lactone iodée.

Le tableau ci-dessous schématise ces diverses réactions :

$C^6H^5.CH=CH.CHOH.CO^2H$ donne :

a) par NaOH → $C^6H^5.CH^2.CH^2.CO.CO^2H$

b) par HCl → $C^6H^5.CO.CH^2.CH^2.CO^2H$

c) par $CO^2H.CO^2H$ → $C^6H^5.CHOH.CH=CH.CO^2H$

d) par I et CO^3Na^2 → $C^6H^5.CH=CH.CO.CO^2H$

e) par I et CO^3NaH → $C^6H^5.CH.CHI.CHOH.CO$ (O)

II. — L'acide phényl-γ-oxycrotonique donne les réactions suivantes :

a) Sous l'action des alcalis, il s'isomérise en acide benzoylpropionique ;

b) Sous l'action des acides minéraux énergiques, il s'isomérise également en acide benzoylpropionique ;

c) Sous l'action des acides d'avidité moyenne, il s'isomérise partiellement (réaction réversible) en acide phényl-α-oxycrotonique ;

d) Sous l'action de l'iode en excès et du carbonate de soude, il s'oxyde en donnant l'acide benzoylacrylique.

Sa constitution ne permet pas la formation de lactone iodée.

Le tableau ci-dessous schématise ces diverses réactions :

$C^6H^5.CHOH.CH=CH.CO^2H$ donne :

a) par NaOH → $C^6H^5.CO.CH^2.CH^2.CO^2H$

b) par HCl → $C^6H^5.CO.CH^2.CH^2.CO^2H$

c) par $CO^2H.CO^2H$ → $C^6H^5.CH=CH.CHOH.CO^2H$

d) par I et CO^3Na^2 → $C^6H^5.CO.CH=CH.CO^2H$

B. — Comparons maintenant à ces deux acides, leurs dérivés phénylés en β, c'est-à-dire les acides phényl-α-oxycrotonique β-phénylé et phényl-γ-oxycrotonique β-phénylé.

I. — En essayant avec l'acide phényl-α-oxycrotonique β-phénylé les mêmes réactions qu'avec l'acide phényl-α-oxycrotonique, nous constatons :

a) Sous l'action des alcalis, une décomposition lente avec production de dibenzyle et d'acide oxalique;

b) Sous l'action des acides minéraux énergiques, il y a formation de diphénylcrotolactone stable et d'un peu d'acide désylacétique;

c) Sous l'action des acides d'avidité moyenne, l'altération est très lente; il se forme de la diphénylcrotolactone stable (F. 151°);

d) Sous l'action de l'iode et du carbonate de soude, pas de réaction;

e) Sous l'action de l'iode et du bicarbonate de soude, pas de réaction.

Le tableau ci-dessous résume ces faits :

$C^6H^5.CH{=}C(C^6H^5).CHOH.CO^2H$ donne :

a) par NaOH → $C^6H^5.CH^2.CH^2.C^6H^5$ et $CO^2H.CO^2H$

b) par HCl → $C^6H^5.C{-}CH.C^6H^5$ (‖ CH—CO, >O) et $C^6H^5.CO.CH(C^6H^5).CH^2.CO^2H$

c) par $CO^2H.CO^2H$ → petite quantité de $C^6H^5.C{-}CH.C^6H^5$ (‖ CH—CO, >O)

d) par I et CO^3Na^2 → pas de réaction

e) par I et CO^3NaH → pas de réaction

II. — La même série d'essais, effectués avec l'acide phényl-γ-oxycrotonique β-phénylé, a donné :

a) Sous l'action de la soude (après 3 h. de chauffage au bain-marie), pas d'altération;

b) Sous l'action des acides minéraux énergiques, on obtient la diphénylcrotolactone stable;

c) Sous l'action des acides d'avidité moyenne, il se forme une trace de diphénylcrotolactone stable (F. 151°);

d) Sous l'action de l'iode et du carbonate de soude, pas de réaction.

Le tableau ci-dessous résume ces faits :

$C^6H^5.CHOH.C(C^6H^5)=CH.CO^2H$ donne :

a) par NaOH → pas de réaction

b) par HCl → $\begin{array}{l} C^6H^5.C\text{—}CH.C^6H^3 \\ \quad\;\; \| \qquad >O \\ \quad\;\; CH\text{—}CO \end{array}$

c) par $CO^2H.CO^2H$ → traces de $\begin{array}{l} C^6H^5.C\text{—}CH.C^6H^5 \\ \quad\;\; \| \qquad >O \\ \quad\;\; CH\text{—}CO \end{array}$

d) par I et CO^3Na^2 → pas de réaction

C. — La comparaison attentive des réactions résumées dans ces divers tableaux fait bien ressortir l'importance du rôle de l'hydrogène lié au carbone voisin de la fonction réactionnelle. Son remplacement par un groupement C^6H^5 a modifié profondément la molécule, au point de rendre impossible les réactions qui paraissaient les plus caractéristiques de l'ensemble des groupements fonctionnels :

$$—CH=CH.CHOH.CO^2H \quad \text{et} \quad —CHOH.CH=CH.CO^2H$$

Et cela montre, une fois de plus, combien une modification peu importante au regard des schémas, dits de constitution, peut apporter des changements profonds dans les principales caractéristiques chimiques du composé considéré et, par suite, combien sont précaires les prévisions basées sur ces formules de constitution.

N° 6. — Sur l'essence de criste-marine de diverses régions de la France ; par MM. Marcel DELÉPINE et Gaston de BELSUNCE.

(23.11.1917)

En 1909 et 1910, M. Delépine a publié une étude de l'essence de criste-marine (*Crithmum maritimum L.* Omb.) récoltée sur les côtes de la Charente-Inférieure, entre Fouras et La Rochelle, et plus exactement, à Angoulins-sur-Mer et à Chatelaillon (1).

(1) M. Delépine, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 5, p. 926; 1909; t. 7, p. 468; 1910. — Une communication préliminaire sur le sujet même de ce travail avait été faite au Congrès de l'Association française pour l'Avancement des sciences tenu au Havre en juillet 1914; voir Résumé des Travaux du Congrès, 1914, p. 185.

Cette étude était une suite du travail qu'il avait fait commencer par M. Borde, pharmacien à La Rochelle (1). En 1913, MM. Francesconi et Sernagiotto (2) ont à leur tour étudié l'essence de criste-marine de Cagliari, en Sardaigne, et relevé entre leur essence et celle de M. Delépine des différences assez notables qu'ils ont traduites dans un tableau dressé comme suit :

Essence française.	Essence de Cagliari.
d-Pinène.	*d*-Phellandrène.
Dipentène.	Crithmène.
Para-cymène.	Para-cymène.
Apiol d'aneth.	Apiol d'aneth
Thymate de méthyle.	—
—	Paraffine (f. à 63°).

On pouvait se demander si les divergences étaient réelles et, en ce cas, si elles ne pouvaient être attribuées à la différence de terrain ou de climat.

C'est dans le but d'élucider ces divers points que nous avions entrepris, en 1913 et 1914, les recherches dont il va être question et ce sont les résultats acquis fin juillet 1914 que nous publions aujourd'hui, bien que nous n'ayons pu approfondir le sujet à notre gré.

Les essences que nous avons examinées ont été distillées par nous-mêmes ou sous nos yeux. Elles ont été extraites de plantes poussées en des régions très variées de la France, choisies successivement pour les raisons qui vont être développées.

I. Tout d'abord, il a semblé que la nature du terrain ne pouvait être sérieusement invoquée. Car, si une fraction de l'essence étudiée par MM. Francesconi et Sernagiotto provenait de plantes poussées sur des tufs trachytiques, la majeure partie, par contre, provenait de plantes poussées sur un terrain riche en calcaire, à Saint-Elie, près de Cagliari; or, dans la Charente-Inférieure, les galets ou les éboulis recherchés par la criste-marine sont également calcaires.

Nous avons d'ailleurs ajouté à cela une nouvelle preuve. Nous

(1) F. Borde, *Bull. des Sciences pharmacologiques*, t. 16, p. 132, 393; 1909. — M. Borde a publié une Thèse de Doctorat de l'Université (Pharmacie) où se trouvent, en outre, un historique dû à M. Paul Dorveaux et extrait de *Janus*, ann. 1909, p. 311, une étude botanique, une analyse de la partie minérale et une étude pharmacodynamique de la criste-marine.

(2) L. Francesconi et Sernagiotto, *Gazz. chim. ital.*, t. 43, I, p. 446, 1913 (rendements et fractionnements); t. 43, I, p. 608 (étude des constituants); t. 43, II, p. 66, 1913 (constitution du crithmène).

avons examiné un petit lot de plante récoltée le 31 août 1913 aux environs de Batz, en Loire-Inférieure, sur les rochers exclusivement granitiques de la côte. La criste-marine pousse là chétivement, si on la compare à celle de la Charente-Inférieure; elle atteint péniblement une vingtaine de centimètres au lieu d'un demi-mètre et plus, et ne pousse que dans les fissures des rochers que la terre a comblées. La terre de ces fissures est excessivement peu calcaire; l'eau n'en extrait pas de calcium et l'acide chlorhydrique n'en dissout que dans la proportion de 0,5 0/0 environ. Cette pauvreté calcaire du terrain retentit même fortement dans la composition minérale du végétal : en effet, bien que la quantité de cendres trouvées dans les rameaux restât du même ordre que dans la criste-marine de la Charente-Inférieure, soit 20 0/0 de la plante sèche, au lieu de 17.6 0/0 trouvé par M. F. Borde, la dose de calcium n'a été que de 0,26 0/0 des rameaux secs pour la plante poussée sur granit, alors qu'elle dépassait 2 0/0 pour celle poussée sur calcaire. On remarquera, en passant, combien peut être faible la dose de calcium dans la plante fraîche; comme celle-ci contient près de 90 0/0 d'eau, c'est par dix-millièmes que le calcium s'y trouve.

Si donc, il devait y avoir influence du terrain, on en constaterait ici les effets à un haut degré. Pour pousser l'examen plus loin, la première récolte, qui avait porté sur les ombelles ($4^{kg},500$) et la tige feuillée ($13^{kg},5$), a été suivie d'une deuxième, de 200 kg. d'ombelles munies de leurs fruits, faite le 14 septembre 1913, à une époque où la graine s'était plus développée. Or, si on compare les propriétés globales des essences faites à la même époque de l'année avec des plantes de la Charente-Inférieure ou de la Loire-Inférieure, on ne trouve guère que les écarts inhérents à des produits de ce genre. (Les pouvoirs rotatoires ont été pris en solution alcoolique à 1/10 environ.) Dans la dernière colonne du tableau suivant, nous ajoutons les données correspondantes de l'essence de Sardaigne; il est bon, toutefois, d'observer que pour cette essence les résultats figurés sur la ligne : tiges feuillées, se rapportent en réalité aux tiges dépourvues de feuilles, les auteurs ayant distillé séparément les feuilles, les tiges, les fleurs et les graines.

Dans le cas des plantes françaises, on voit que les rendements sont identiques, que les densités et les pouvoirs rotatoires sont plus forts pour les essences de tiges feuillées que pour celles retirées des ombelles (nous entendons par là l'ombelle avec les graines). Les essences de criste-marine de Batz possèdent cepen-

dant une densité un peu plus faible et un pouvoir rotatoire plus fort, ce qui est attribuable, en partie, à une dose d'apiol (d_{20} = 1.16) un peu moindre; en fait, nous estimons que notre lot d'essence du 14 septembre contenait dans les 28 0/0 d'apiol, alors que M. Borde avait dû trouver dans les 35 0/0.

	Plante de		Plante de		Plante de
	Char.-Inf.	Batz.	Char.-Inf.	Batz.	Cagliari.
Date.	28.8.08.	31.8.13.	15.9.08.	14.9.13.	1911.
Rendement par kilogr. de plante fraîche :					
Ombelles	8,0	8,0	7,0	7,6	3,4
Tiges feuillées.....	1,5	1,4	1,5	«	1,2
Densités :					
Ombelles	0,973	0,963	0,966	0,946	0,982
Tiges feuillées.....	1,052	1,007	1,049	»	1,016
Pouvoir rotatoire :					
Ombelles	6°1	7°1	6°2	6°7	4°4
Tiges feuillées.....	7,2	10,7	6,7	»	2,4

Qualitativement, nous avons retrouvé les mêmes fractionnements que dans l'essence de la Charente-Inférieure; nous reviendrons plus loin sur ce sujet et sur la nature des principes immédiats.

Si on fait la comparaison avec l'essence italienne, on trouve ce point commun que l'essence de tiges (et aussi de feuilles) est plus lourde que l'essence de graines, que le rendement avec ces dernières est plus élevé qu'avec les feuilles, mais cependant bien inférieur à celui des graines françaises; les pouvoirs rotatoires sont sensiblement inférieurs.

II. Ces petites variations pouvant être attribuées à la différence de climat entre l'ouest de la France et la Sardaigne, nous avions pensé en trouver la confirmation dans l'examen d'une essence des côtes méditerranéennes de France, qui aurait dû présenter des propriétés plus ou moins intermédiaires.

Grâce à l'amabilité de M. Ronchèse, pharmacien à Nice, nous avons reçu 42 kg. de criste-marine récoltée le 13 octobre 1913, au cap Ferrat, sur des rochers calcaires du rivage méditerranéen. La plante très robuste, haute de plus d'un demi-mètre, était à peine au stade de végétation de celle récoltée un mois auparavant sur la côte bretonne. Les ombelles (9 kg.) et les tiges feuillées (33 kg.)

furent distillées séparément et à notre grande surprise, nous obtînmes les résultats suivants :

	Rendement.	Densité à 15°.	$[\alpha]_D$.
	gr		
Ombelles	5,2	0,891	4°2
Tiges feuillées	1,8	0,882	4,9

L'essence des tiges feuillées était plus légère que l'essence des ombelles, à l'encontre de ce que nous avions observé jusque-là et surtout, l'une et l'autre étaient plus légères qu'aucune essence examinée antérieurement.

Nous avons alors eu, une deuxième fois, recours à M. Ronchèse. Sa récolte, faite le 25 octobre 1913, comprenait également 42 kg., mais la quantité de graines (13 kg.) avait augmenté avec la maturité plus avancée. Les résultats furent les mêmes :

	Rendement.	Densité à 15°.	$[\alpha]_D$.
	gr		
Ombelles	5,6	0,886	4°7
Tiges feuillées	2,2	0,881	4,0

L'essence de criste-marine du cap Ferrat (Alpes-Maritimes) différait donc passablement de celles de plantes de l'Océan et même de la Sardaigne.

Cette caractéristique est d'autant plus à souligner que ce même 25 octobre, l'un do nous s'était rendu dans le Pas-de-Calais à quelques kilomètres du cap Griz-Nez, sur la Manche, dans un endroit appelé Cran-aux-Œufs (1) pour y récolter la criste-marine sur les falaises portlandiennes du rivage (argile et calcaire). L'intérêt particulier qui s'attachait à cette cueillette provient de ce que l'endroit en question constitue une station assez isolée de la plante; on n'en trouve pas depuis Wimereux jusqu'au Cran-aux-Œufs et, en outre, d'après Giard, elle ne croît plus au delà sur les côtes continentales de la mer du Nord (2); comme il n'y en a pas non plus sur la Baltique, la station en question est donc la limite européenne continentale la plus septentrionale de la criste-marine; nous disons continentale, car cette plante croît en Angleterre depuis le golfe de Clyde jusqu'au Pas-de-Calais à une latitude plus

(1) On appelle cran, dans cette région, les parties de la falaise qui s'abaissent au débouché d'un vallon vers la mer. Le Cran-aux-Œufs est le terminus d'un vallon suspendu; les galets (œufs) se trouvent en quantité sur la grève, mais la plante croît dans les terres éboulées ou les anfractuosités de la falaise même.

(2) Giard, *Bulletin scientifique du département du Nord et des pays voisins*, t. 10, p. 10 et 266; 1878.

élevée. Les 84 kg. de plantes rapportées se sont décomposées en 8 kg. d'ombelles, 70 kg. de tiges et feuilles, 6 kg. de racines. La plante était assez petite, de 15 à 20 centimètres, peu riche en graines; celles-ci se trouvaient au même état de végétation que celles du même jour récoltées sur les rives de la Méditerranée. Les résultats de la distillation ont été les suivants :

	Rendement.	Densité.	$[\alpha]_D$.
	gr		
Ombelles	8,9	0,991	4°0
Tiges feuillées	3,3	1,087	4,14
Racines	2,6	1,125	1,0

On voit ici se reproduire, en plus accentués, les caractères de densités et de rendements des essences des rives de l'Océan (les pouvoirs rotatoires plus faibles et les densités plus fortes correspondent à de fortes doses d'apiol).

Nous avons alors, pour bien confirmer la singularité de la plante du rivage méditerranéen français fait une nouvelle distillation de 33kg,3 de plantes provenant du fort Carré, près d'Antibes, cueillies le 10 novembre 1913, expédiées par Mme Vve Thuillier, pépiniériste. Les graines commençaient à tomber; il y avait 1kg,150 d'ombelles, 30 kg. de tiges feuillées et 2kg,150 de racines qui furent distillées séparément. On obtint les résultats suivants :

	Rendement.	Densité.	$[\alpha]_D$.
	gr		
Ombelles	3,0	0,902	»
Tiges et feuilles	1,5	0,882	5°1
Racines	0,5	0,895	»

Le même 10 novembre, il nous fut adressé de Biarritz (Basses-Pyrénées), par les soins de M. E. Fourneau, quelques kilos de plantes malheureusement en assez mauvais état. Nous avons pu retirer des tiges et des feuilles quelques grammes d'essence de densité 0,974.

Ainsi donc, la plante méditerranéenne récoltée sur les côtes des Alpes-Maritimes se distingue de celle de l'Océan ou de la Manche par une moindre richesse en essence (ce qu'elle a de commun avec la plante sarde); son essence a une densité beaucoup faible et cette densité varie à peine avec l'organe; le contraste est surtout frappant si l'on compare les propriétés de la criste-marine d'Antibes avec celles de la criste-marine du Cran-aux-Œufs.

Nous avons joint aux déterminations précédentes quelques données sur l'état d'hydratation des rameaux, sur leur teneur en

cendres et en calcium aux époques de nos récoltes; nous y avons fait figurer les dosages de M. Borde sur de la criste-marine de la Charente-Inférieure.

Origine.	Matière sèche 0/0.	Cendres 0/0 de plante sèche à 105°.	Calcium 0/0 de plante sèche.
Charente-Inférieure	11.9	17.6	2.13
Batz	»	20.0	0.26
Cap Ferrat (I)	11.7	23.6	2.77
Cap Ferrat (II)	10.9	30.0	2.60
Cran-aux-Œufs	11.9	25.0	1.84
Antibes	10.5	24.8	2.23
Biarritz	11.5	30.0	1.64

La criste-marine contient donc de 88.1 à 89.5 0/0 d'eau, ce qui est beaucoup, si l'on considère que la matière sèche contient 20 à 30 0/0 de substances minérales; le calcium est de 2 à 3 millièmes de la plante fraiche, si le terrain est calcaire; cette teneur peut devenir dix fois moindre sur des rochers granitiques.

III. Composition chimique des essences. — Nous avons déterminé les indices de saponification et d'acétyle de nos divers échantillons. Comme dans l'essence de la Charente-Inférieure, nous avons obtenu des indices de saponification nuls, ou à peu près, et des indices d'acétyle faibles. En fait, on peut isoler de très petites quantités d'acide gras à poids moléculaire élevé dont M. Delépine a déja fait mention, ainsi que de faibles quantités d'un alcool à odeur fort agréable. Il n'y a pas de phénols, ni d'acides, ni d'aldéhydes en quantités qui puissent être notées. Ces mêmes caractères ont été également trouvés dans l'essence italienne. Nous avons donc porté notre attention sur les principes énumérés plus haut.

Etant donnée leur grande ressemblance, les sept échantillons d'essences des diverses parties de la criste-marine méditerranéenne ont été réunis en une seule (3 essences d'ombelles, 3 essences de tiges feuillées, 1 de racine), après toutefois une première séparation de l'apiol des essences d'ombelles et des essences de tiges. Les essences des ombelles et des tiges de criste-marine du Cran-aux-Œufs ont subi séparément deux fractionnements avant la réunion des portions correspondantes.

Le fractionnement de l'essence de Batz n'a porté que sur l'échantillon assez considérable ($1^{kg},400$) provenant des ombelles du 14 sept. 1913. Enfin, l'échantillon de Biarritz ne comportait que

quelques grammes dans lesquels on a cependant pu caractériser l'apiol d'aneth et le thymate de méthyle.

Nous nous bornerons aux constatations importantes, sans nous attarder au détail intégral et à la marche de ces fractionnements dont l'essentiel a été déjà indiqué, soit par M. Borde, soit par M. Delépine.

Apiol. — Dans chaque essence, on a reconnu l'apiol d'aneth ou diméthoxy-2.3-méthylène-dioxy-4.5-allyl-1-benzène. Celui-ci distille au-dessus de 160° sous 30 mm. et s'identifie aisément par transformation en dibromure fusible à 110°. La dose d'apiol est très variable suivant l'origine; elle est d'autant plus faible que la densité l'est elle-même, ce qui se conçoit puisque les principaux constituants de l'essence sont des carbures à densité voisine de 0,85, du thymate de méthyle de densité 0,94 et de l'apiol de densité 1.16. Nous estimons les teneurs aux chiffres suivants, d'après ce qui a distillé au-dessus de 160° dans les conditions énoncées :

			Apiol.
Essence méditerranéenne...	Ombelles.....	$d = 0,890$	8 %
	Tiges feuillées...	0,882	4
— de Batz.....	Ombelles.....	0,946	28
— du Cran-aux-Œufs..	Ombelles.....	0,991	40
	Tiges feuillées...	1,087	67
	Racines.....	1,125	90
— de Biarritz.....		0,974	40

Thymate de méthyle. — Ce corps a été recherché dans les portions bouillant de 100 à 120° sous 30 mm. On l'a retrouvé dans toutes les essences sans aucune difficulté, même avec un demi-centimètre cube des portions en question, ce qu'il a fallu faire avec l'essence de Biarritz dont il y avait fort peu. Nous rappelons que l'on opère de la façon suivante : on chauffe 6 h. à reflux, 1 cc. d'essence, 2 cc. d'acide bromhydrique de densité 1,48 et 10 cc. d'acide acétique cristallisable; on ajoute ensuite 20 cc. d'eau; on neutralise par la soude en présence de phtaléine et extrait par l'éther. L'éther évaporé laisse cristalliser le thymol à l'état pur ou tout au plus souillé d'un peu d'une matière rouge.

Nous avons vérifié que l'alcool uni au thymol était bien l'alcool méthylique; l'essai n'a toutefois porté que sur la portion à thymate de méthyle de l'essence de Batz; on l'a chauffée avec de l'acide iodhydrique et on a recueilli en nature l'iodure alcoolique formé; il avait pour densité 2,23 à 18°.

MM. Francesconi et Sernagiotto n'ont pas dit s'il y avait du thymate de méthyle dans l'essence de Sardaigne.

Dans les portions à thymate de méthyle, on peut par benzoylation extraire de petites quantités d'un alcool que nous n'avons pas caractérisé.

Pinène dextrogyre. — Les premières portions des essences étudiées par MM. Francesconi et Sernagiotto bouillaient toujours au-dessus de 170°, d'où ils ont conclu à l'absence de terpènes bicycliques; par contre, ces premières portions contiendraient du β-phellandrène; leur pouvoir rotatoire ne dépassait pas 16°.

Dans l'essence française de la Charente-Inférieure, M. Delépine avait obtenu des carbures bouillant beaucoup plus bas et à pouvoir rotatoire plus élevé, la toute première portion bouillant à 155° et ayant $[\alpha]_D = +47°,75$. Cette portion était du *d*-pinène presque pur.

Nous avons pu avec les essences de Batz et du Cran-aux-Œufs confirmer le même fait.

Un fractionnement soigné portant sur 1200 gr. passés d'essence de criste-marine de Batz donnait déjà après deux tours une petite portion de tête ayant un pouvoir rotatoire de + 44°,7. Un troisième tour, par intervalles de quelques degrés seulement sous 30 mm. a fourni des portions dont quelques-unes sont indiquées ci-dessous :

Au dessous de 65°	5gr	ayant $[\alpha]_D$	= 48°3
Entre 65 et 70°	9		48,3
67 et 69°	21		42,5
72 et 75°	25		36,4
78 et 80°	33		20,5
83 et 84°	261		4,3
98 et 101°	11		1,1
117 et 120°	75		1,1
130 et 135°	1	(sous 18mm)	»
165 et 170°	323		0

De nouvelles rectifications provoquent d'ailleurs de nouvelles scissions. C'est ainsi que la fraction abondante 83-84°, distillée en trois portions égales sous la pression atmosphérique, a donné :

De 176 à 177°,5	un pouvoir rotatoire de	6°7
177,5 à 178°,5	—	4,2
178,5 à 183°	—	1,8

D'un autre côté, les fractions passant de 72 à 78°, avec $[\alpha]_D$ allant de 36°,4 à 20°,5, donnent 1/6 de leur poids de 160° à 166° avec

$[\alpha]_D = 40°$, etc. Sans multiplier ces exemples, il est avéré que le carbure actif bout le plus bas et peut s'accumuler au-dessous de 140°; il atteint ainsi + 48°, pouvoir rotatoire du *d*-pinène.

L'essence du Cran-aux-Œufs n'a pas permis d'atteindre des résultats aussi nets, parce que nous ne disposions en tout que de 49 gr. d'essence d'ombelles et de 200 gr. d'essence de tiges feuillées lesquelles contenaient beaucoup d'apiol, donc peu de carbures. Cependant, au 2e tour, on avait :

Pour l'essence d'ombelles :

De 75 à 80° sous 30 mm.....	2gr avec	$[\alpha]_D = 21°4$
80 à 90°.....	13	8,8

Pour l'essence de tiges feuillées :

De 75 à 80°.....	9	38,1
80 à 90°.....	13	21,6

Les carbures réunis ont alors été distillés sous la pression atmosphérique et ont donné :

De 155 à 160°.....	$[\alpha]_D = 39°6$
160 à 170°.....	27,1
170 à 176°.....	18,4
176 à 182°.....	9

Nous n'avions pas été plus loin au moment de l'interruption de notre travail; mais on voit ici également la première portion posséder un pouvoir rotatoire élevé et il est infiniment probable qu'avec de plus fortes quantités d'essence on eût pu atteindre la limite de 48° obtenue avec les essences de la Charente-Inférieure et de Batz.

L'essence de la région méditerranéenne nous a fourni des résultats moins catégoriques et malheureusement, nous n'avons pu entreprendre les nouvelles préparations d'essence que nous projetions pour le second semestre de 1914. A première vue, elle devait contenir beaucoup moins de *d*-pinène, en admettant qu'il y en eût, puisque, bien que contenant beaucoup de carbures, elle a un pouvoir rotatoire assez faible et que les portions à thymate de méthyle ont encore un pouvoir rotatoire appréciable qui n'est plus dû au carbure de tête. Nous étions cependant arrivés à une portion de quelques grammes passant à 65-75° sous 30 mm. ayant $[\alpha]_D = 17°$; cette portion passait sous la pression atmosphérique de 160 à 170°; notre travail en était resté là, de sorte que nous ne saurions affirmer si le d-pinène fait partie de l'essence méditerranéenne.

Crithmène. — Ce carbure, caractérisé par MM Francesconi et Sernagiotto, est parfaitement un carbure spécifique des essences de criste-marine. C'est par erreur que M. Delépine a conclu à la présence du dipentène, passant outre aux écarts de quelques degrés des points de fusion des corps qu'il a mentionnés; il est possible qu'une partie de son erreur provienne de ce qu'il s'est servi du carbure inactif restant après la monochlorhydratation dont il a parlé.

Sans exception, les dichlorhydrates préparés en milieu acétique avec les fractions d'essence bouillant à 62-64° sous 13 mm. (Charente-Inférieure), à 80-88° sous 30 mm. (Cran-aux-Œufs), à 82-87° sous 30 mm. (Batz), à 180-182° sous 760 mm. (Batz), à 83-86° sous 30 mm. (Méditerranée) pris seuls ou mêlés entre eux fondent à 52°. Ils recristallisent remarquablement bien, si on les reprend par l'alcool méthylique bouillant et se conservent blancs, brillants, indéfiniment.

Nous avons, en outre, constaté avec l'essence de Batz que la portion 165-170° (sous 760 mm.) donnait encore ce dichlorhydrate avec un point de fusion à peine abaissé (49°). Comme le pouvoir rotatoire du carbure générateur de ce dichlorhydrate est nul, il s'ensuit que le pouvoir rotatoire des portions de ce genre est bien dû à un carbure plus actif que ne l'est la portion considérée.

Comme l'ont montré MM. Francesconi et Sernagiotto, ce dichlorhydrate n'est pas du dichlorhydrate de dipentène il s'identifie avec le dichlorhydrate de terpinène, sans toutefois provenir des terpinènes connus; c'est pourquoi les savants italiens l'ont considéré comme un carbure nouveau, le crithmène. Les dichlorhydrates cités plus haut, mêlés avec du dichlorhydrate de dipentène abaissent leur point de fusion vers 26° environ, comme l'ont indiqué MM. Francesconi et Sernagiotto. D'après ces auteurs, le crithmène donnerait les combinaisons suivantes :

Nitrosochlorure α.....	fus. à 101-102°
— β.....	103-104
Nitrolpipéridine.....	138
Nitrolbenzylamine.....	103-104
Nitrosile.....	89-90
Nitrosate.....	101
Dichlorhydrate.....	52

Les quelques essais que nous avons entrepris ne nous ont pas permis d'obtenir le nitrosite, ni le nitrosate. Par contre, pour le nitroso-chlorure (nous n'en avons eu qu'un), la nitrolpipéridine et la nitrolbenzylamine nous avons obtenu des points de fusion plus

élevés; le nitrosochlorure fond sûrement au-dessus de 110° et la nitrolpipéridine vers 148°. Il y a là des différences de détail qui demanderont un examen minutieux, puisque MM. Francesconi et Sernagiotto disent, par exemple, que leur nitrolpipéridine fond à 138° et non au delà, mais nous n'avons pas pu répéter nos expériences à souhait, pour en tirer des affirmations définitives.

Nous tenions à confirmer l'existence dans toutes nos essences, de ce carbure inactif bouillant vers 178-180°, auquel il convient de conserver le nom de *crithmène* qui lui a été attribué; il remplace le dipentène supposé à tort.

Nos recherches pour caractériser le β-phellandrène n'ont pas abouti.

Cymène. — Nous avons aisément retrouvé ce carbure dans l'essence de Batz. Nous n'avons pas eu le temps de le chercher dans les autres.

Paraffine. — De toutes petites quantités de la paraffine fusible à 63°, signalée dans l'essence italienne, ont été trouvées dans le résidu de distillation de l'essence de Batz et de l'essence méditerranéenne; les essences de tiges feuillées et de racines de la criste-marine du Cran-aux-Œufs s'opacifient à la partie supérieure lors de la saison froide, par suite de la formation de rares aiguilles de cette paraffine.

En résumé, les essences de criste-marine de France diffèrent entre elles suivant les régions; le climat semble l'emporter sur la nature du sol. Celles de l'Océan et de la Manche contiennent de l'apiol d'aneth, du thymate de méthyle, du crithmène, du *p*-cymène, du *d*-pinène et une paraffine fusible à 63°; la présence du phellandrène n'y a pas été mise en évidence. Les essences de la région méditerranéenne française diffèrent beaucoup des précédentes au point de vue de la répartition quantitative de ces principes; les essences de racines d'Antibes et du Cran-aux-Œufs ont, par exemple, les densités respectives de 0,895 et 1,125, différant de 0,23. Nous n'avons, toutefois, pas établi nettement si les essences méditerranéennes contiennent du *d*-pinène; sinon, il y aurait même différence qualitative.

Toutes contiennent l'apiol d'aneth, le thymate de méthyle et le crithmène qui sont vraiment leurs éléments caractéristiques.

Il serait certainement curieux de semer, en un même lieu, dans un même terrain, des graines des plantes poussées sur la côte méditerranéenne et sur la côte océanique pour vérifier si les différences constatées persisteraient.

(Ecole Supérieure de Pharmacie de Paris.)

N° 7. — Caractérisation rapide de l'ion sulfurique dans les sulfates insolubles. Application à l'identification de cet ion en général; par **M. G. DENIGÈS.**

(8.12.1917)

I. — La caractérisation de l'ion sulfurique dans les sulfates insolubles ou très peu solubles (sulfates de baryum, strontium, calcium, mercurosum et plomb) constitue, comme on sait, une opération laborieuse consistant en une série de doubles décompositions ou de réductions par voie sèche et nécessitant l'emploi de réactifs (carbonates alcalins, charbon) exempts de toute trace de soufre.

Le procédé que nous allons faire connaître permet, au contraire, de la réaliser par voie humide, d'une manière certaine et en quelques instants à l'aide d'un réactif à peu près inaltérable, si on le conserve dans un flacon de verre jaune ou noir, et de possession courante dans les laboratoires.

Il est fondé sur la propriété que nous avons constatée en étudiant certains complexes se rattachant au mercure et offerte par les solutions d'acétate et d'azotate mercurique de donner, avec les sulfates solubles, un précipité de turbith minéral (sulfate trimercurique) se présentant en cristaux microscopiques d'un beau jaune et extrêmement nets.

C'est ainsi qu'en portant juste à l'ébullition, dans un tube à essai, quelques centimètres cubes d'un liquide préparé en dissolvant 5 grammes d'acétate mercurique dans un mélange de 100 cc. d'eau et de 1 cc. d'acide acétique et en y projetant quelques gouttes d'acide sulfurique étendu (acide normal, à $4^{gr},90$ 0/0, par exemple) on obtient, immédiatement, des cristaux jaunes qui se produisent aussi, mais plus lentement, à froid.

On en obtient encore, avec de bien plus grandes dilutions, à la condition, à un certain degré, d'augmenter le volume de la solution sulfurique essayée, sans toutefois qu'il dépasse celui du réactif et cette réaction constitue un des moyens les plus sûrs d'identifier, avec ou sans le secours du microscope, l'ion SO^4 de l'acide sulfurique ou des sulfates solubles lorsque ceux-ci ne sont pas mélangés de sels haloïdes dans lesquels le turbith minéral est soluble et qui s'opposent, par suite, à sa formation.

II. — Comme suite à l'observation et à l'étude de ces faits nous nous sommes demandé si les sulfates insolubles ou peu solubles, c'est-à-dire ceux de la série calcique et ceux de mercurosum et

de plomb ne pourraient pas aussi, sous l'influence d'un contact plus ou moins prolongé avec une solution d'un sel mercurique approprié, voir leur ion SO^4 transformé en turbith jaune dont l'aspect extérieur, complété au besoin par l'examen microscopique permettrait d'affirmer catégoriquement la présence de cet ion. Les résultats de nos essais ont pleinement confirmé cette hypothèse.

Réactif. — On le prépare en dissolvant 10 grammes d'azotate mercurique cristallisé, du commerce, dans un mélange de 100 cc. d'eau et de 1 cc. d'acide azotique pur (D = 1,39).

Technique. — Si à une toute petite pincée de *sulfate de calcium* (2 à 3 centigrammes, par exemple) on ajoute 2 à 3 cc. du réactif et si l'on agite, le mélange jaunit aussitôt par formation de turbith insoluble, en cristaux jaunes. Une petite lamelle de gypse naturel, placée dans les mêmes conditions, devient très rapidement jaune à sa suface.

Pour la préparation microchimique, il suffit de mettre, sur une lame de verre, quelques minimes parcelles de sulfate qu'on baigne dans une goutte de réactif et d'examiner au microscope, après quelques instants de contact, même sans recouvrir d'une lamelle. Les longs cristaux prismatiques incolores de sulfate de chaux sont bientôt remplacés par des octaèdres, des cubo-octaèdres ou des dodécaèdres rhomboïdaux, jaunes, isolés ou groupés, de sulfate trimercurique.

S'il s'agit d'une lamelle très mince de gypse, on procède de la même manière et les cristaux jaunes s'observent à la surface du minéral.

Le *sulfate mercureux* additionné de nitrate mercurique se transforme en turbith presque aussi vite que celui de calcium et avec les mêmes apparences microscopiques.

Avec le *sulfate de strontium*, la transformation est plus lente : ce n'est qu'après 15 à 20 secondes qu'on commence à percevoir une teinte jaunâtre qui s'accentue, ensuite, rapidement.

La transformation est instantanée, à chaud.

Lorsqu'on effectue l'opération micro-chimique, il est avantageux de chauffer très légèrement la préparation avec une petite flamme (celle d'une lampe à essence, par exemple) et de couvrir avec une lamelle de verre pour éviter l'influence opacifiante des vapeurs du mélange se condensant sur l'objectif.

Il est préférable, toutefois, pour le sulfate de strontium, de ne pas opérer directement sur lame, mais de prélever, au bout de 5 à 10 minutes au plus tôt, pour l'examen au microscope, le précipité jaune formé dans un tube où l'on aura mélangé ce sulfate

avec le réactif mercurique. Si l'on veut aller plus vite, on pourra compléter la réaction, avant l'examen microscopique, en portant le mélange à l'ébullition et laissant refroidir. [Les cristaux obtenus sont moins isolés que dans le cas de SO^4Ca et presque toujours étroitement mélangés avec les cristaux de SO^4Sr non attaqués.]

Le *sulfate de baryum*, mis en suspension dans le réactif, ne donne rien à froid, même après un contact très prolongé.

En portant à l'ébullition, on observe une coloration faiblement jaunâtre, qui s'accentue peu à peu si cette ébullition est prolongée montrant ainsi que ce sel, si insoluble, peut avoir lui-même son ion SO^4 décelé par l'azotate mercurique.

Il faut remarquer que certains échantillons de sulfate de baryum précipité, réputés purs, du commerce, renferment encore suffisamment d'ion SO^4 soluble (acide sulfurique ou sulfates alcalins fixés comme impuretés) pour donner, même à froid, une coloration jaune du mélange. Un fort lavage de ces produits, à l'eau bouillante, leur enlève ces impuretés et il est alors facile de constater que le résidu desséché se comporte ainsi que nous l'avons dit précédemment.

Enfin le *sulfate de plomb*, agité avec l'azotate mercurique, se colore aussi à froid, comme le sulfate de strontium, mais plus lentement que lui.

Si l'on porte à l'ébullition, l'action se complète très vite

En résumé, ces cinq sulfates insolubles se distinguent très faciiement de cette façon, même sous leur forme minéralogique.

Dans le cas même du sulfate de calcium, cette réaction peut servir à étudier la répartition de ce sel dans un minerai complexe soit directement, soit au microscope, sur des coupes. Enfin, elle permet d'éprouver, instantanément, la pureté d'un sulfate de baryum donné.

III. — On comprend sans peine qu'en se basant sur cette transformation facile des sulfates insolubles en turbith, si aisément reconnaissable à sa couleur, on puisse caractériser très commodément l'ion sulfurique, dissous dans un mélange complexe quelconque, après l'avoir insolubilisé en milieu légèrement nitrique avec un sel de baryum soluble. Une petite quantité du précipité, lavé et essoré, étant mis en suspension dans quelques centimètres cubes de réactif et le tout soumis à une ébullition assez prolongée on obtiendra la formation de turbith jaune si le précipité est bien formé de sulfate de baryum.

On pourrait compléter cette recherche, si le complexe renferme suffisamment d'ion SO^4, en insolubilisant ce dernier à l'aide d'un

sel soluble de strontium dont le sulfate, convenablement lavé, manifestera, même à froid, la transformation en turbith en présence d'azotate mercurique.

Quant à l'équation de tranformation de ces sulfates insolubles en turbith, on peut ainsi la formuler :

$$SO^4M'' + 3(NO^3)^2Hg + 2H^2O = SO^4 \begin{matrix} \diagup Hg\text{-}O \diagdown \\ \diagdown Hg\text{-}O \diagup \end{matrix} Hg + (NO^3)^2M'' + 4NO^3H$$

ERRATUM

T. **21**, N° d'Octobre 1917 :

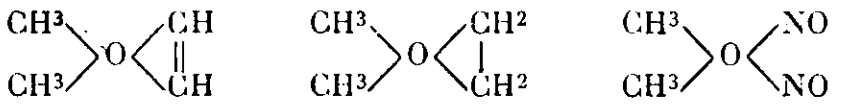
Les 2 notes au bas de la page 212 doivent être reportées au bas de la page 216.

Page 212 ligne 8 supprimer l'appel (1)
d° 12 d° (2)
Page 216 ligne 29 *au lieu :* (1), *lire :* (2).

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Remarques sur les courbes de fusibilité de quelques systèmes volatils ; G. BAUME (*Journ. chim. phys.*, t. **12**, p. 206-215 ; 1914). — Au cours de recherches dont le détail est donné dans les mémoires suivants, l'auteur a cherché à mettre en évidence, par la voie de l'analyse thermique, la formation de comb. intermédiaires dans les réactions de substitution ou dans les transf. catalytiques ; il s'est adressé à des composés peu compliqués et les courbes obtenues se rattachent le plus souvent, par leur forme, aux types connus. Dans les comb. oxoniums, dont l'existence peut être ainsi révélée, on constate que O, tendant à devenir quadrivalent, n'est pas strictement basique ; on a pu caractériser les comb. $CH^3.OH + HCl$ et $CH^3.OH + NH^3$, $(CH^3)^2O + HCl$ et $(CH^3)^2O + NH^3$ respectivement comparables à $H^2O + HCl$ et $H^2O + NH^3$. L'auteur considère que la non-formation de comb. d'addition à partir des

systèmes $CO^2 + CH^3OH$ et $CO^2 + (CH^3)^2O$ est d'accord avec la notion classique de valence ; la même conclusion se dégage de l'étude des systèmes formés par $(CH^3)^2O$ et C^2H^2, C^2H^4 et NO, qui permettent de caractériser les comb. :



En ce qui concerne plus spécialement la transformation chimique, Ph. A. Guye admet une zone d'indifférence à basse T, une zone d'addition à T plus élevée, puis une zone de substitution. Des combinaisons telles que $CH^3OH + NH^3$, $CH^3OH + HCl$, $CH^3.CO^2H + HCl$ constitueraient les premiers stades de la formation de $CH^3.NH^2$, CH^3Cl et $CH^3.COCl$. Mais il y a des cas où la substitution a lieu sans que l'on puisse mettre en évidence la production de comb. d'addition intermédiaires, cette production étant empêchée par certaines causes telles que la polymérisation. C'est alors que les catalyseurs jouent un rôle utile, soit chimiquement, en formant une comb. d'addition avec les substances dont ils provoquent ou facilitent la comb., soit physiquement (corps poreux, systèmes condensants) en élevant artificiellement et localement la T ou la concentration. M. SOMMELET.

Recherches quantitatives sur les systèmes volatils. Courbes de fusibilité des systèmes $(CH^3)^2 + HCl$, $(CH^3)^2O + SO^2$, $(CH^3)^2O + CH^3Cl$; G. BAUME (*Journ. chim. phys.*, t. **12**, p. 216-224 ; 1914). — Voir *Bull.* (4), t. **7**, p. 38. — **Courbes de fusibilité des systèmes que forment $(CH^3)^2O$ et CH^3OH avec NH^3, H^2S et CO^2. Densité de quelques gaz liquéfiés ; G. BAUME** et **F. L. PERROT** (*ibid.*, t. **12**, p. 225-241 ; 1914). — Voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 845 et t. **11**, p. 76. — **Courbes de fusibilité des systèmes formés par C^2H^2, C^2H^4 et NO avec l'oxyde de méthyle ; G. BAUME** et **A. F. O. GERMANN** (*ibid.*, t. **12**, p. 242-249 ; 1914). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 230. — **Courbes de fusibilité des systèmes formés par H^2S, C^2H^6 et l'ac. propionique avec HCl ; G. BAUME** et **N. GEORGITSES** (*ibid.*, t. **11**, p. 250-255 ; 1914). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 938. — **Courbes de fusibilité des systèmes formés par HCl et SO^2 avec CH^3OH ; mécanisme de la formation des éthers-sels ; G. BAUME** et **G. P. PAMFIL** (*ibid.*, t. **12**, p. 256-269 ; 1914). — Voir *Bull.* (4), t. **11**. p. 76 et t. **13**, p. 126. — **Courbe de fusibilité du système SO^2-H^2O ; G. BAUME** et **Mlle A. TYKOCINER** (*ibid.*, t. **12**, p. 270-275 ; 1914). — Le diagramme

comprend une 1re branche de courbe (dépôt de glace) de 0° à —3° (environ), T de crist. de l'eutectique (H^2O-SO^2), puis une 2e branche (dépôt d'hydrate) interrompue à +12°,1 (conc. mol.=11 0/0 SO^2) par l'apparition d'une 2e phase riche en SO^2, crist. à T=—74°. Le diagramme se compose alors de 2 droites parallèles à l'axe des concentrations jusqu'à disparition de la phase riche en eau; il se termine par une branche ascendante très courte aboutissant à $F._{SO^2}$=—72°,3. — **Courbes de solubilité des systèmes formés par HCl et CH^3OH avec CH^3Cl. Système CH^3OH-H^2O; G. BAUME** et **W. BOROWSKI** (*ibid.*, t. **12**, p. 277-281; 1914). — Le système CH^3OH-H^2O ne forme pas de comb. d'addition à la limite supre de l'état solide; entre 55 et 75 0/0 de CH^3OH, les mélanges forment des verres incrist. aux basses T. Les 2 diagrammes corr. à CH^3Cl-HCl et CH^3Cl-CH^3OH sont normaux, comportant chacun un point eutectique à —161° dans le 1er cas et à —112° dans le 2e.

M. SOMMELET.

L'indice de réfraction au point critique; M. PRUD'HOMME (*Journ. chim. phys.*, t. **12**, p. 283-288; 1914).

La chimie physique en 1913; A. BERTHOUD (*Journ. chim. phys.*, t. **12**, p. 289-352; 1914). — Revue.

Conductibilités et viscosités des solutions d'iodure de potassium et d'iodure de sodium dans les mélanges d'alcool éthylique et d'eau; E. P. WIGHTMANN, P. B. DAVIS, A. HOLMES et H. C. JONES (*Journ. chim. phys.*, t. **12**, p. 385-427; 1914).

Relation entre l'attraction de cohésion et l'attraction de gravitation des molécules; A. P. MATHEWS (*Journ. chim. phys.*, t. **12**, p. 428-431; 1914))

La décomposition du carbure de calcium et sa formation à partir des éléments; E. BRINER et **A. KUHNE** (*Journ. chim. phys.*, t. **12**, p. 432-450; 1914). — Voir *Bull.* (4), t. **13**, p. 611. C^2Ca, chauffé, se dissocie en ses éléments comme toute comb. exothermique, et cela, de façon d'autant plus complète et plus rapide que T s'élève davantage; cette transf. est réversible.

M. SOMMELET.

Mécanique des phénomènes irréversibles à partir de la régle de distribution de Boltzmann-Gibbs; R. MARCELIN (*Journ. chim. phys.*, t. **12**, p. 451-460; 1914).

La complexité moléculaire au point de fusion ; D. E. TSAKALOTOS (*Journ. chim. phys.*, t. **12**, p. 461-463 ; 1914). — En général, tous les systèmes binaires, dont les courbes de viscosité sont positives, possèdent aussi des courbes de fusion qui présentent un ou plusieurs maxima, c.-à-d. que les constituants de ces systèmes forment entre eux des comb. mol. qui existent aussi à l'état liquide. Les mélanges binaires d'eau et d'acides gras ($CH^3.COOH$, $C^2H^5CO^2H$, $C^3H^7.CO^2H$) font exception, ayant une courbe de fusion composée de deux branches à un eutectique et une courbe de viscosité nettement positive. L'auteur explique cette anomalie en admettant que les comb. mol. (ac. gras + eau) n'existent qu'à l'état liquide et qu'elles se dissocient en leurs constituants au point de congélation. M. SOMMELET.

La nature de la surtension ; J. I. CRABTRU (*Journ. chim. phys.*, t. **12**, p. 493-516 ; 1914).

Recherches sur le mécanisme de l'action chimique des décharges électriques (I). **Considérations générales ; E. BRINER** (*Journ. chim. phys.*, t. **12**, p. 526-533 ; 1914). — De l'examen des principaux résultats connus jusqu'ici, l'auteur est conduit à admettre que l'activité chimique des décharges électriques est, à la fois, d'origine thermique, électronique et photochimique. — (II). **Formation de l'ammoniac ; E. BRINER** et **J. KAHN** (*ibid.*, t. **12**, p. 534-563 ; 1914). — Les auteurs étudient les conditions et les rendements de la réaction synthétique $N^2 + 3H^2$ quand on la provoque par les décharges électriques sous forme d'étincelles, d'arc et d'effluve. M. SOMMELET.

Démonstration par la méthode statistique de la loi de Maxwel généralisée ; A. BERTHOUD (*Journ. chim. phys.*, t. **12**, p. 564-579 ; 1914).

Recherches sur le système des éléments ; J. R. RYDBERG (*Journ. chim. phys.*, t. **12**, p. 585-639 ; 1914).

Sur la dissociation électrolytique de l'acétylène et de ses dérivés métalliques ; M. SKOSSAREWSKY (*Journ. chim. phys.*, t. **13**, p. 1-17 ; 1915). — Voir *Bull.* (4), t. **18**, p. 500).

Application de la notion de tension d'expansibilité à l'étude théorique des hydrates ; L. GAY (*Journ. chim. phys.*, t. **13**, p. 33-51 ; 1915).

La chimie physique en 1914; A. BERTHOUD (*Journ. chim. phys.*, t. **13**, p. 55-83; 1915). — Revue.

Troisième index des systèmes binaires dont un composant au moins est un corps organique étudiés par l'analyse thermique; B. N. MENTSCHUTKINE (*Journ. chim. phys.*, t. **13**, p. 219-238; 1915). — Bibliographie des faits relatifs au sujet indiqué et étudiés au cours des années 1913 et 1914.

Application de la notion d'expansibilité à l'étude thermique des équilibres chimiques; L. GAY (*Journ. chim. phys.*, t. **13**, p. 302-311; 1915).

Sur le mécanisme de l'action chimique des décharges électriques. Le rôle de l'ionisation; E. BRINER (*Journ. chim. phys.*, t. **13**, p. 18-32; 1915). — L'auteur a cherché à déterminer l'influence que pouvaient apporter des variations du régime ionique dans la comb. $N+3H \rightleftarrows NH^3$ provoquée par l'arc électrique; ces variations n'apportant pas de modification dans l'état final d'équilibre du système. On est conduit à admettre que la formation de NH^3 est surtout due à un phénomène thermique, l'arc agissant à la façon d'un dispositif chaud-froid très énergique libérant des atomes neutres N et H. On peut formuler la même conclusion des expériences faites sur le système $N+O \rightleftarrows NO$.

M. SOMMELET.

Effet de la température sur la tonalité thermique de certaines réactions; J. W. MELLOR (*Journ. chim. phys.*, t. **13**, p. 52-54; 1915).

Tensions de la vapeur d'eau entre 40 et 100°; J. M. CRAFTS (*Journ. chim. phys.*, t. **13**, p. 105-161; 1915).

La période d'induction et la passivité du zinc; M. CENTNERSZWER et **J. DRUCKER** (*Journ. chim. phys.*, t. **13**, p. 162-195; 1915). — L'induction chimique est d'après Bunsen et Roscoe « l'action grâce à laquelle la résistance de comb. est diminuée, ce qui produit un état de pouvoir de comb. plus grand ». Lors de l'attaque des métaux par les acides ($Zn+HCl$ par ex.), l'induction se manifeste par le fait que le métal reste d'abord inattaqué, puis se dissout. après un certain temps, avec dégagement gazeux et la vitesse de dissol. s'accroît jusqu'à un maximum, puis diminue à

mesure que diminue la concentration de l'acide. L'auteur considère que, durant la première période, le métal est à l'*état passif* et que pendant la dissol. le métal est à l'*état actif*, cet état présentant un maximum correspondant au moment où le métal se dissout avec la plus grande vitesse. De l'étude expérimentale faite par l'auteur, il résulte que, dans le cas du Zn, la passivité, qui est complète pour le métal amalgamé, n'est pas due, pour le métal ordinaire, à une oxydation de la surface ; elle augmente par un chauffage préalable. L'activité de Zn est en rapport avec l'état de sa surface ; quelques sels (SO^4Fe) accélèrent catalytiquement la dissol. du métal. Zn actif a un potentiel un peu plus grand que Zn passif. Zn devient passif sous l'influence de la polarisation anodique et actif sous celle de la polarisation cathodique.

M. SOMMELET.

Substitution des métaux dans les solutions de leurs sels par le zinc ; M. CENTNERSZWER et J DRUCKER (*Journ. chim. phys.*, t. **13**, p. 196 ; 1915). — La période d'induction observée lors de la substitution de H d'un acide par Zn se manifeste encore dans la substitution des métaux, par ex. Cu, Ni, Co, par Zn ; elle est, ici, beaucoup plus courte et ne s'observe que dans les solutions très diluées.

M. SOMMELET.

Sur les solutions du sélénium et du tellure dans l'acide sulfurique absolu ; E. MOLES (*Journ. chim. phys.*, t. **13**, p. 207-218 ; 1915). — Les propriétés cryoscopiques et la conductibilité électrique des sol. de Se dans SO^4H^2 absolu semblent confirmer l'existence de la comb. SO^3Se ; les mesures de poids mol. conduisent à admettre pour Se crist. des mol. simples et pour Se rouge amorphe des mol. doubles. L'étude parallèle des sol. sulfuriques de Te n'a permis aucune conclusion, Te réagissant sur SO^4H^2.

M. SOMMELET.

Détermination des constantes de dissociation et titrage des bases faibles par la méthode des conductibilités ; Ch. DE ROHDEN (*Journ. chim. phys.*, t. **13**, p. 261-301 ; 1915).

Contribution à l'étude du point critique de quelques gaz difficilement liquéfiables : azote, oxygène, oxyde de carbone, méthane ; E. CARDOSO (*Journ. chim. phys.*, t. **13**, p. 312-350 ;

1915). — L'auteur a mesuré les grandeurs suivantes (voir dispositif dans l'original) :

	Temp. critiques	Press. crit.
		atm
N^2	— 144°70	33,65
CO	— 138,70	34,60
O^2	— 118,00	49,30
CH^4	— 82,85	45,60

La densité critique est, pour CH^4, 0.1623 et pour CO, 0.3110.

M. SOMMELET.

Recherches sur les carbures d'aluminium, de nickel et de cuivre ; E. BRINER et **R. SENGLET** (*Journ. chim. phys.*, t. **13**, p. 351-375; 1915). — Le carbure d'Al se dissocie quand on le chauffe dans le vide ou dans l'air, mais dans ce dernier cas, ses éléments mis en liberté s'oxydent ; la déc. a été étudiée à partir de T = 540°, mais parait susceptible de se produire à une T plus basse pour un chauffage suffisamment prolongé. C^3Al^4 se formant par l'action de la chaleur sur Al + C, la réaction $Al^4C^3 \rightleftarrows 4Al + 3C$ est donc réversible. La vitesse de la déc. aux diverses T n'a pas pu être mesurée exactement en raison de la complexité du système. Le carbure de Ni se forme, d'après l'équation $3Ni + C \rightleftarrows Ni^3C$, avec un R^t maximum aux T voisines de 2100° ; aux T inférieures à 2100°, il se dissocie rapidement vers 1600°, lentement vers 900° et, pour obtenir ce carbure eudothermique, il faut franchir rapidement la zone de T 1000-2000°. — La comb. de Cu avec C semble engendrer un carbure endothermique se déc. rapidement à 1600°. M. SOMMELET.

Formule pour le calcul de la chaleur de vaporisation des liquides non associés ; A. ALBERTOSI (*Journ. chim. phys.*, t. **13**, p. 379-389; 1915). — **Loi de la dilatation thermique des liquides en dessous de la température normale d'ébullition ; A. ALBERTOSI** (*ibid.*, p. 390-398).

Solution d'acide borique en présence de teinture de tournesol ; Fr. FICHTER *Journ. chim. phys.*, t. **13**, p. 399-401 ; 1915). — Une sol. concentrée de BO^3H^3, contenant par litre 39gr,92 d'acide, rougit le tournesol. Par dilution avec l'eau dist. la nuance vire nettement au bleu. Cette expérience de cours peut être donnée comme une démonstration expérimentale de la relation qui existe

entre la nuance de l'indicateur et la teneur absolue de la solution en ions hydrogène. M. SOMMELET.

Étude théorique sur les équilibres chimiques; L. GAY (*Journ. chim. phys.*, t. **13**, p. 402-413; 1915).

Considérations sur l'opalescence critique; E. CARDOSO (*Journ. chim. phys.*, t. **13**, p. 414-425; 1915).

Constantes physiques du chlore; M. PELLATON (*Journ. chim. phys.*, t. **13**, p. 426-464; 1915). — Les grandeurs critiques trouvées sont : $T_c = 144°$, pression critique $= 76^{at},1$, densité $= 0.573$. L'allure de la courbe des tensions de vapeur de Cl est normale. — L'auteur donne les résultats de mesures de tension de dissociation de $AuCl^3$. M. SOMMELET.

Action simultanée des pressions et températures très élevées sur les phénomènes chimiques; applications cosmogoniques; origine chimique du rayonnement solaire; discussion de la théorie proposée par Arrhénius; E. BRINER (*Journ. chim. phys.*, t. **13**, p. 465-487; 1915).

Sulfates neutres et acides de sodium; P. PASCAL (*C. R.*, t. **164**, p. 628; 4.1917). — Par l'étude de l'équilibre du système ternaire : (SO^4H^2-SO^4Na^2-H^2O), entre — 45° et + 210°, on peut, par exemple, obtenir dans certaines conditions, après cristallisation, un liquide résiduel à 45 0/0 de SO^4H^2, procédé permettant de récupérer la moitié de l'acidité du bisulfate. R. FABRE.

Sur les propriétés réfractaires de l'argile; H. LE CHATELIER et F. BOGITCH (*C. R.*, t. **164**, p. 761; 5.1917). — Les argiles pures, formées de kaolinite, fondent à 1780°; riches en quartz, elles fondent à 1680°, et souillées d'oxyde de Fe et de bases alcalines, à 1580°. Les briques réfractaires, constituées de kaolinite et de quartz, se transf. par longue cuisson à 1300° en sillimanite et tridymite, mélange qui se ramollit à T de fus. eutectique. Cette première fusion aux dépens de SiO^2 amorphe est suivie d'un crist. en tridymite qui ne fond qu'à T plus élevée. Une brique, chauffée présente donc 2 zones de fusibilité, séparées par une cristallisation. R. FABRE.

Sur les molybdate, tungstate et vanadate ammonio-cobaltiques; dosage et séparation du cobalt; A. CARNOT (*C. R.*, t. **164**, p. 897; 6.1917). — Avec les chlorures ammoniocobaltiques, et, de préférence, roséo ou purpuréo-cobaltiques, en sol. neutre, le molybdate d'NH^4 donne un ppté rose, sol. NH^3, moins sol. ac. dilués, insol. H^2O, de formule $Co^2O^3.10NH^3.6MoO^3 + nH^2O$, anh. à 100°, sans perte d'NH^3. Le poids du ppté sec . p . 0,1966 donne le Co métallique. De même, le tungstate d'NH^4 donne un ppté rose, à propr. identiques, de formule $Co^2O^3.10NH^3.WO^3 + nH^2O$, et le vanadate, un précipité rose, $Co^2O^3.10NH^3\ 3Va^2O^5$, passant au jaune de formule $Co^2O^3.10NH^3.6Va^2O^5$, par un excès de réactif. Ces pptés ne conviennent pas aussi bien que le molybdate au dosage de Co. Ces réactions sont négatives avec les sels de Ni, ce qui permet la séparation de Ni et de Co. Le dosage de Co n'est pas gêné par les sels de Zn, Cd, Ca; il suffit de purifier le ppté par sol. dans NH^3, et nouvelle pptation. R. FABRE.

Sur les combinaisons de la zircone avec l'acide sulfurique; Ed. CHAUVENET (*C. R.*, t. **164**, p. 864; 5.1917). — En étudiant les variations de densités de mélanges de SO^4H^2 et ZrO^2, en fonction de leur composition, on constate que la courbe présente 6 points anguleux corresp. à : $(SO^4)^2Zr$, $(SO^4)^2Zr.ZrO^2$, $5(SO^4)^2Zr.7ZrO^2$, $3(SO^4)^2Zr.5ZrO^2$, $(SO^4)^2Zr.2ZrO^2$, $(SO^4)^2Zr.3ZrO^2$, comb. qui ont pu être reproduites. R. FABRE.

Sur les sulfates de zirconyle; Ed. CHAUVENET (*C. R.*, t. **164**, p. 946; 6.1917). — Etude des hydrates des sulfates relatés à la note précédente. Le sulfate neutre possède 3 hydrates à 1,2 et 4 H^2O; le sulfate ac., 2 à 1 et 4 H^2O, et chaque sulfate bas, 1 à 12 ou 8 H^2O. R. FABRE.

Sur les bromures de zirconyle; Ed. CHAUVENET (*C. R.*, t. **164**, p. 816; 5.1917). — Zr donne avec Br, comme avec Cl, 3 séries de comb. 1° le bromure de zirconium $ZrBr^4$; 2° les hydrates de bromure de zirconyle : $ZrOBr^2.8H^2O$ et $ZrOBr^2.3,5H^2O$; 3° l'oxybromure $ZrOBr^2.ZrO^2$ anhydre et hydraté à $12H^2O$.

R. FABRE.

Sur les fluorures de zirconium et sur les fluorures de zirconyle; Ed. CHAUVENET (*C. R.*, t. **164**, p. 727; 5.1917). — Les composés du zirconium ont une tendance très marquée à s'hydrolyser, et les combinaisons hydratées de ce métalloïde doivent être

considérées comme des dérivés du radical zirconyle (ZrO). A ZrF^4 se rattachent l'acide fluozirconique ZrF^6H^2 et ses sels, et au fluorure de zirconyle, $ZrOF^2$, ses dérivés acides et hydratés, $ZrOF^2.2H^2O$ ou $ZrOF^2.2HF$. R. FABRE

Sur le radical zirconyle; Ed. CHAUVENET (*C. R.*, t. **164**, p. 630; 4.1917). — Nouvelles preuves de l'existence du radical (ZrO) basées sur l'étude des prod. de dissociation de ($Zr^4O^6Cl^4.6H^2O$), et sur les mesures d'hydrolyse des chlorure et sulfate de zirconium. R. FABRE.

Sur les conditions de formation du coke; G. GHARPY et **M. GODCHOT** (*C. R.*, t. **164**, p. 906; 6.1917). — Il convient de déterminer, pour chaque charbon, le traitement thermique le plus favorable à la qualité du coke produit; celle-ci est appréciée par la résistance à la compression, qu'on mesure par une machine à levier appropriée. R. FABRE.

Influence des substituants sur l'action du benzène et de quelques benzènes substitués sur le chlorure de benzoyle en présence de trichlorure d'antimoine; B. N. MENTSCHUTKINE (*Journ. chim. phys.*, t. **12**, p. 193-205; 1914). — Voir *Bull.* (4), t. **16**, p. 325 et 326.

Isomérisation par migration de la double liaison, dans les acides éthyléniques. Acide phénylcrotonique α et β : C^6H^5-CH^2-CH=CH-CO^2H; J. BOUGAULT (*C. R.*, t. **164**, p. 633; 4.1917). — Les ac. phénylcrotoniques α-iodés, prép. par l'action de (I+NaOH) sur la semicarbazone de l'acide benzylpyruvique (*Bull.* (4), t. **21**, p. 127) conduisent, par réduction par ($Zn + CH^3CO^2H$), au dérivé allo, corresp. à l'ac. phénylcrotonique cherché. Celui-ci est obtenu par chauffage de son isomère avec HCl dilué. Le passage du dér. α β en dér. β γ est une réaction réversible presque totale. Le régime des déplacements de la double liaison est modifié par l'introduction de groupement à car. électro-négatif.

R. FABRE.

Acidylsemicarbazides et acides acidylsemicarbaziques; J. BOUGAULT (*C. R.*, t. **164**, p. 820; 5.1917). — Voir *Bull.* (4), t. **21**, p. 129.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 14 DÉCEMBRE 1917.

Présidence de M. C. POULENC, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre non résidant :

M. J. R. ECKMANN, chimiste chef de l'Essex Aniline Works, South Middleton, Mass.

Est proposé pour être membre résidant :

M. Fernand FROMAGEAU, 19, avenue d'Orléans, Paris, présenté par Mme RAMART et M. HALLER.

Est proposé pour être membre non résidant :

Don Antonio MADINAVEITIA, 107, Lagasca à Madrid, présenté par MM. FOURNEAU et VALEUR.

Un pli cacheté (n° 218) a été déposé par MM. MAILHE et DE GODON à la date du 27 novembre 1917.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La Formation des chimistes, de Ch. Quillard et R. Marquis.

M. DELÉPINE présente à la Société, au nom de M. MOUREU, la cinquième édition des *Notions fondamentales de chimie organique.*

Condensation, sous l'action de la potasse, du cyclohexanol avec l'alcool butylique secondaire.

Poursuivant ses recherches sur la condensation des alcools secondaires sous l'action de la potasse caustique à haute tempé-

rature, M. Guerbet a obtenu le cyclohexyl-4-butanol-3 C^6H^{11}-CH^2-CHOH-CH^2-CH^3 dans l'action du cyclohexanol sur l'alcool butylique secondaire.

Cet alcool bout à 126-127° à la pression de 31 mm. Sa densité à 0° est égale à 0,946.

Son éther acétique bout à 131-132° sous la pression de 32 mm. Son phényl-uréthane fond à 176°.

L'acétone correspondante, la cyclohexyl-4-butanone-3 bout à 220-222° à la pression ordinaire. Sa densité à 0° est égale à 0,917. Sa semicarbazone fond à 145-146°.

L'oxydation de cette acétone par le mélange chromique donne les acides acétique et cyclohexylacétique, ce qui établit sa constitution.

SÉANCE DU VENDREDI 28 DÉCEMBRE 1917.

Présidence de M. C. Poulenc, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est proposé pour être membre non résidant :

M. Valle Miranda, Dr de l'Université de Paris, pharmacien de l'Université de Rio de Janeiro, 155, rua dos Wanzelleres, à Porto (Portugal) présenté par MM. G. Bertrand et M. Javillier.

Est nommé membre résidant :

M. Fernand Fromageau, 19, avenue d'Orléans, Paris.

Est nommé membre non-résidant :

Don Antonio Madinaveitia, 107, Sagasca, à Madrid.

Un pli cacheté (n° 219) a été déposé par MM. Goissedet et Guinot à la date du 18 décembre 1917.

Un pli cacheté (n° 220) a été déposé par MM. Marqueyrol, Carré et Loriette à la date du 28 décembre 1917.

M. Wahl remet pour la Bibliothèque :

La Turgométrie, de Ed. Justin-Mueller ;

Recherches sur la cellulose, 1895-1910, de Cross et Bevan, traduit sous la direction de L. Lefèvre.

Le professeur Dobroserdov, de l'Institut polytechnique de Kiev,

a informé par lettre la Société chimique de la mort du professeur Flavitzki et a envoyé la notice suivante dont il est donné lecture :

M. F. M. Flavitzky, professeur émérite de chimie minérale à la Faculté physico-mathématique de l'Université de Kasan (Russie), membre de la Société chimique de France, membre correspondant de l'Académie des Sciences de Pétrograd, est décédé à Kasan, après une grave maladie le 2 novembre 1917.

Flavian Mikaïlowich Flavitzky naquit à Ousmane (département de Tambow) en 1848. Elève du célèbre chimiste russe, professeur et académicien N. N. Békétow, à l'Université de Charkow, il entra en 1870, dès sa sortie de l'Université, au laboratoire du grand fondateur de l'École chimique russe, le professeur A. M. Boutlerow, à Pétrograd, où il travailla et se perfectionna en chimie sous sa direction jusqu'en 1873. En 1874, Flavitzky, sur la recommandation du professeur Boutlerow, fut nommé privat-docent, chargé du cours de chimie-physique à l'Université de Kasan. Depuis cette époque, il resta toujours à Kasan.

Flavitzky, l'ainé des chimistes russes éminents d'aujourd'hui, était le dernier des fondateurs de la chimie moderne en Russie. Dévoué à la science pendant toute sa vie, jusqu'à ses dernières heures, auteur de travaux nombreux relatifs à la chimie organique à la chimie minérale et à la chimie physique (spécialement à la théorie des solutions), Flavitzky forma de nombreux élèves qui occupe maintenant les chaires de professeurs ou de chargés de cours des Écoles supérieures.

Parmi ses travaux les plus connus, on cite ses thèses de magistrat et de doctorat. « Sur l'isomérie des amylènes provenant de l'alcool amylique de fermentation (1875) ». « Sur quelques propriétés des terpènes et leurs relations réciproques (1881) ». — Ensuite différents travaux : Sur la théorie hydratique des solutions (1894). — « Sur la fonction cotangentielle qui exprime la périodicité des propriétés des éléments chimiques (1887) ». — Sur les principes de la théorie des forces chimiques et quelques prédictions de ces formes (1893). — Sur la théorie chimique des solutions (1914). — Enfin, son traité de chimie générale et inorganique; leçons professées à l'Université de Kasan (3e édition en 1907).

Profondément exalté par la culture de la France, enchanté par la beauté de la langue de ce pays, le professeur Flavitzky restait toujours ami très dévoué de la France. Ravi par l'esprit de recherche des maîtres français dans les sciences exactes, il réussit à inspirer cet amour de la France à ses élèves.

Pendant la guerre actuelle, si cruelle et si prolongée, il souffrait beaucoup des souffrances de sa patrie et de la France.

Le professeur Flavitzky était chevalier de la Légion d'honneur, distinction qui lui fut conférée à l'occasion du jubilé de la Société chimique de France dont il était membre depuis longtemps.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 8. — Sur une nouvelle méthode de détermination du poids atomique de l'iode; par M. Marcel GUICHARD.

(30.11.1917)

Introduction. — Au cours de mes recherches sur l'acide iodique, j'ai été amené à envisager la possibilité de déterminer le poids atomique de l'iode à partir de cette combinaison oxygénée.

J'ai indiqué le principe de la méthode en 1909 et publié les résultats numériques en 1914 (1), je rapporte ici le détail des opérations.

Cette méthode se définit ainsi :

Un poids d'anhydride iodique pur I^2O^5 étant donné, on le chauffe pour le décomposer en ses éléments iode et oxygène. On pèse séparément ces deux éléments ;

Cette méthode de voie sèche est *directe* et *complète*.

La réaction utilisée est aussi simple que possible et exige l'emploi d'un minimum de substances auxiliaires.

En effet, dans la préparation de l'anhydride iodique, je n'ai employé à partir de l'iode pur que de l'eau et de l'acide azotique distillés.

Pour la fixation de l'oxygène dégagé de l'anhydride, je me suis servi du cuivre. J'avais songé à mesurer l'oxygène en volume, directement, afin d'éviter l'emploi du cuivre, mais la fixation de l'oxygène sur ce métal est une vérification de la pureté du gaz, lequel doit disparaître complètement sans laisser de résidu d'azote, par exemple.

L'iode a été condensé par refroidissement et pesé, par suite, sans intervention d'un corps auxiliaire.

(1) M. Guichard, *C. R.*, t. **159**, 1914, p. 185.

Les opérations de dessiccation de l'anhydride étant effectuées dans le vide, on a donc évité l'emploi de courants gazeux difficiles à purifier,

L'exécution d'une réaction aussi élémentaire, dans le milieu le plus simple qui soit, a exigé cependant des dispositifs expérimentaux précis et des études préliminaires nombreuses qui ont été en partie publiées dans ce *Bulletin* depuis 1909.

Préparation des substances. — Le principe de la méthode que j'ai suivie pour obtenir l'iode pur est la précipitation de l'iodure de potassium par le sulfate de cuivre, en iode et iodure cuivreux suivie de distillations de l'iode libéré, en présence d'iodure de potassium et d'eau.

L'iode obtenu pur est transformé en acide iodique par l'acide azotique, soigneusement redistillé, en se mettant à l'abri des poussières de laboratoire.

Pour chasser complètement l'acide azotique, et toute trace de composés de l'azote, on se base sur la décomposition partielle de l'anhydride en iode et oxygène qui, en se dégageant entraînent les dernières traces d'azote. Enfin, l'iode libre qui pourrait être retenu par l'acide est éliminé totalement par des évaporations multiples avec de l'eau distillée pure.

Tels sont les principes qui m'ont guidé. On trouvera le détail des manipulations nécessaires dans mon mémoire aux *Annales de Chimie* (1).

L'anhydride finalement obtenu est blanc. Il a pris naissance et a été purifié dans un ballon de silice sans subir aucun transvasement.

Le ballon a été ensuite conservé dans un grand bocal fermant à l'émeri.

La *pureté* de *cet anhydride iodique* est démontrée par les essais suivants, portant sur des poids de 5 à 10 gr. :

Le *résidu fixe,* après décomposition par la chaleur, de l'anhydride, en iode et en oxygène, s'élève seulement à *un cent millième.*

Aucune trace d'azote ne peut être décelée car le gaz dégagé par l'anhydride que l'on décompose est intégralement absorbé par le cuivre pur. L'élimination des *dernières traces d'eau* que peut encore renfermer l'anhydride doit être effectuée avec un soin particulier.

Cette dessiccation sera réalisée dans l'appareil même qui servira à déterminer le poids atomique.

(1) *Ann. chim. phys.*. 1916, t. 6.

Exécution de la méthode de détermination du poids atomique de l'iode. — Voici quelle succession d'opérations j'ai dû réaliser pour connaître le poids atomique de l'iode, d'après la nouvelle méthode.

L'anhydride iodique pur est soumis à une dessiccation rigoureuse.

Ensuite, il est décomposé par la chaleur, l'iode étant recueilli par condensation.

L'oxygène est conduit sur du cuivre chauffé qui l'absorbe.

Les appareils essentiels sont :

1° Le tube de l'anhydride qui fait corps avec le tube condenseur de l'iode. Il sera pesé : (*a*) avec l'anhydride ; puis (*b*) avec l'iode seul, l'oxygène étant parti, enfin (*c*) vide, l'iode étant chassé à son tour ;

2° Le tube contenant le cuivre où s'absorbera l'oxygène parti du premier tube.

Ce tube absorbeur de l'oxygène sera pesé avant et après l'absorbtion.

Ces tubes sont toujours pesés *scellés* et *vides de gaz*, selon la méthode que j'ai indiquée (1).

Appareil contenant l'anhydride iodique. — Cet appareil est représenté par la figure 1. C'est un tube de verre de 15 mm. de

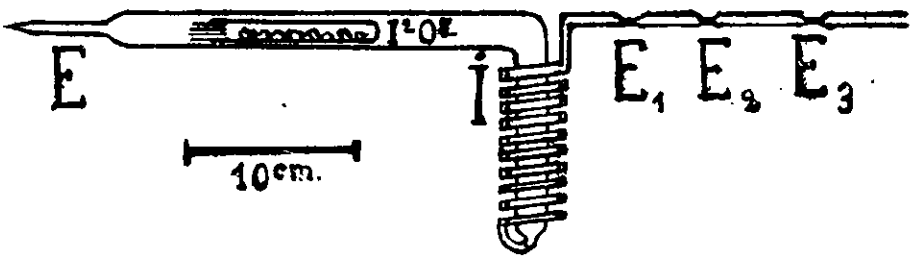


Fig. 1.

diamètre courbé à angle droit en I. Il se continue par un serpentin de 1 m. de longueur totale, qui entoure toute la branche verticale et se termine par un tube capillaire de 1 mm. de diamètre interne, présentant trois étranglements $E_1E_2E_3$.

Le serpentin est rempli de fragments de verre.

J'ai construit tout cet appareil en verre d'Iéna. Il pèse environ 120 gr.

L'anhydride a été transvasé du ballon où il fut préparé dans un petit tube de silice pure, directement, sans subir aucun autre contact, et en l'abritant des poussières, pendant ce transvasement

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1917.

par un toit de verre. Le petit tube de silice a été incomplètement fermé par un faisceau de fils de silice, puis placé dans le tube EI qui fut alors effilé en E.

Dessiccation rigoureuse de l'anhydride iodique. — Pour réaliser la dessiccation rigoureuse de l'anhydride qui contient encore une trace d'eau, le tube EI qui le renferme est placé dans un bloc de fonte B, ainsi que l'indique la figure 2. Le tube est mis

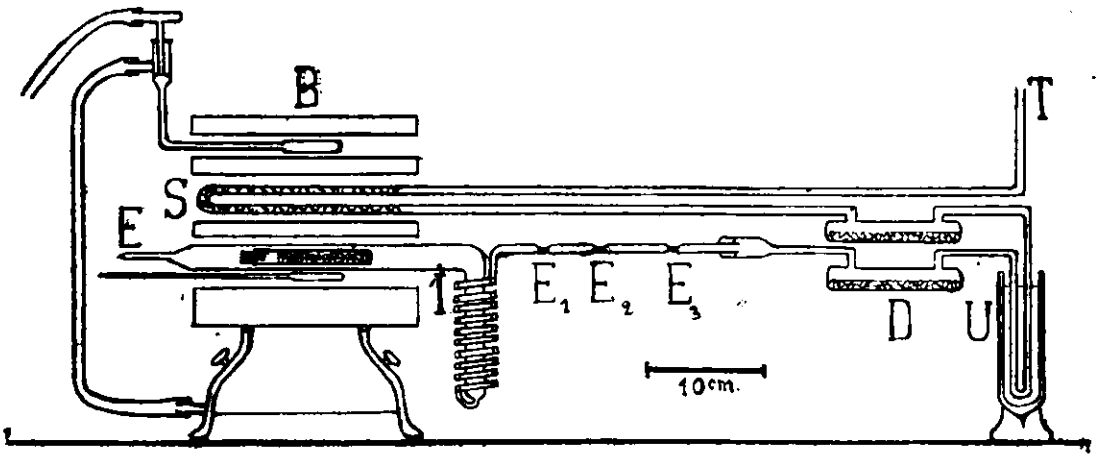


Fig. 2.

en relation, au moyen d'un raccord au mastic, avec les tubes desséchants D à potasse et à acide métaphosphorique, et avec un tube réfrigérant U qui sera maintenu à — 80° dans les dernières heures de la dessiccation.

Entre ces divers tubes et la trompe qui se trouve reliée à l'extrémité T de l'appareil, on intercale un tube S contenant de l'anhydride iodique sur une longueur de 30 cm., et qui se trouve chauffé par le même bloc que le tube EI.

Les tubes S et EI qui pour plus de clarté sont superposés dans la figure, étaient en réalité dans un même plan horizontal, donc à la même température.

Le tube de sûreté S a pour fonction d'arrêter les vapeurs de mercure qui sans lui, viendraient lentement souiller l'anhydride à dessécher (1).

Le vide est fait dans tout l'appareil et maintenu par la trompe au-dessous de $0^{mm},01$ de pression.

On chauffe le tube EI à 220°. On l'y maintient dix heures, on laisse ensuite monter la température jusqu'à 240°.

L'opération dure en tout environ 12 heures,

On ne décompose pas un dix-millième d'anhydride dans ces conditions.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1917.

La dessiccation terminée, on scelle l'étranglement E_3, sous moins de $0^{mm},01$ de pression.

Le tube est prêt pour la pesée puis pour la décomposition de l'anhydride.

Appareil contenant le cuivre. — L'appareil contenant le cuivre destiné à l'absorhtion de l'oxygène est un tube en U (*fig.* 3) en verre

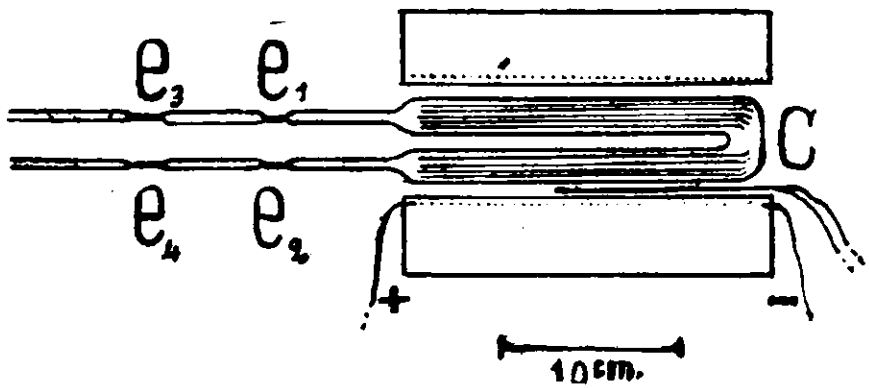


Fig. 3.

d'Iéna de 20 mm. de diamètre, terminé par des tubes capillaires à étranglements. Le fil de cuivre qu'il renferme a été préparé avec un soin spécial.

J'ai pris du fil de $0^{mm},1$ de diamètre déroulé de sa bobine et enroulé sur un grand tambour, en ayant soin de le faire passer dans un tube en V rempli de sable et d'acétone, puis à travers un tampon de coton d'amiante.

Le fil ainsi dégraissé partiellement, est retiré de son tambour et chauffé dans un tube de porcelaine, dans le vide, à 850°, ce qui sublime encore un peu de graisse. Après 48 heures à cette température, il ne donne plus qu'un très faible dégagement de gaz, car on observe que $0^{mm},01$ d'accroissement de pression par heure, dans l'appareil. On le transporte alors dans le tube en U, auquel on soude les tubes capillaires à étranglement Ce_4 (*fig.* 3). On chauffe le cuivre dans ce tube, à 600°, dans le vide.

Pour cela, on ferme l'étranglement e_4, et on met l'extrémité e_3 en relation avec des tubes desséchants et une trompe à vide.

Après 60 heures, à cette température de 600°, il ne donne plus d'accroissement de pression de l'ordre de $0^{mm},001$, en 24 heures, pour 100 gr. de fil, dans un appareil de 500 cc. environ de contenance totale.

Ce fil peut-être considéré comme bien privé de ses gaz occlus.

Le plus souvent, il a été en outre oxydé partiellement, puis réduit par l'hydrogène provenant de l'électrolyse de la soude diluée et chauffé de nouveau dans le vide pour chasser l'hydrogène, ce

qui est facile; après 24 heures à 600° l'accroissement de pression par heure est inférieur à $0^{mm},001$.

Un peu d'humidité qui peut se dégager dans cette opération est condensée sur de la potasse, de l'acide métaphosphorique et dans un réfrigérant à — 80°.

Le métal bien préparé est scellé dans son tube sous une pression moindre que $0^{mm},01$ en fondant l'étranglement e_3. Ce tube pèse environ 250 gr.

Il est prêt pour la pesée et pour l'absorbtion ultérieure de l'oxygène provenant de l'anhydride iodique.

Décomposition de l'anhydrique iodique. — Le tube à anhydrique iodique rigoureusement sec ainsi que le *tube à cuivre* privé de gaz étant pesés, on ouvre chacun d'eux, en brisant leurs pointes dans l'air sec, avec toutes les précautions que jai indiquées (1) en recueillant bien les fragments de verre.

On monte aussitôt l'appareil ainsi que le montre la figure 4.

Le tube à anhydride El est placé dans un bloc d'aluminium, fait de deux parties superposées, ce qui permet de regarder, au besoin à l'intérieur du tube, en soulevant la partie supérieure. Ce bloc sera chauffé à l'aide d'une lampe à gaz à robinet très sensible, et gradué, permettant de faire varier la température de 5 degrés à la fois. Cette température est donnée par un couple thermo-électrique Le Chatelier.

Le *serpentin* du tube El se trouve dans un réfugérant à double paroi que l'on pourra maintenir à — 80°. Le *tube à cuivre*, absorbeur de l'oxygène est dans son four électrique qui le portera à 600°, température vérifiée par une pince thermo-électrique.

On voit, entre le condenseur de l'iode et l'absorbeur de l'oxygène, le *réfrigérant de sûreté.*

Son rôle est multiple et très important.

Il contient un tube U_2 qui relie l'absorbeur de l'oxygène au condenseur de l'iode et un autre U_1, qui relie l'absorbeur de l'oxygène au tube desséchant à acide métaphosphorique D.

Au début de l'expérience les tubes U_1 U_2 refroidis à — 80° permettront d'assurer la dessiccation des tubes de raccord de l'appareil. Dans le cours de l'expérience le tube U_1 arrêtera les traces de vapeur de mercure qui venant de la trompe, auraient échappé à l'anhydride iodique de sûreté placé en S.

Après plusieurs expériences, l'anhydride iodique S renferme visiblement de l'iodure de mercure et le tube U_1 présente une

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1917.

petite tache grise de mercure, du côté de la trompe à mercure, ce qui montre bien l'utilité de ces appareils protecteurs contre la vapeur de mercure.

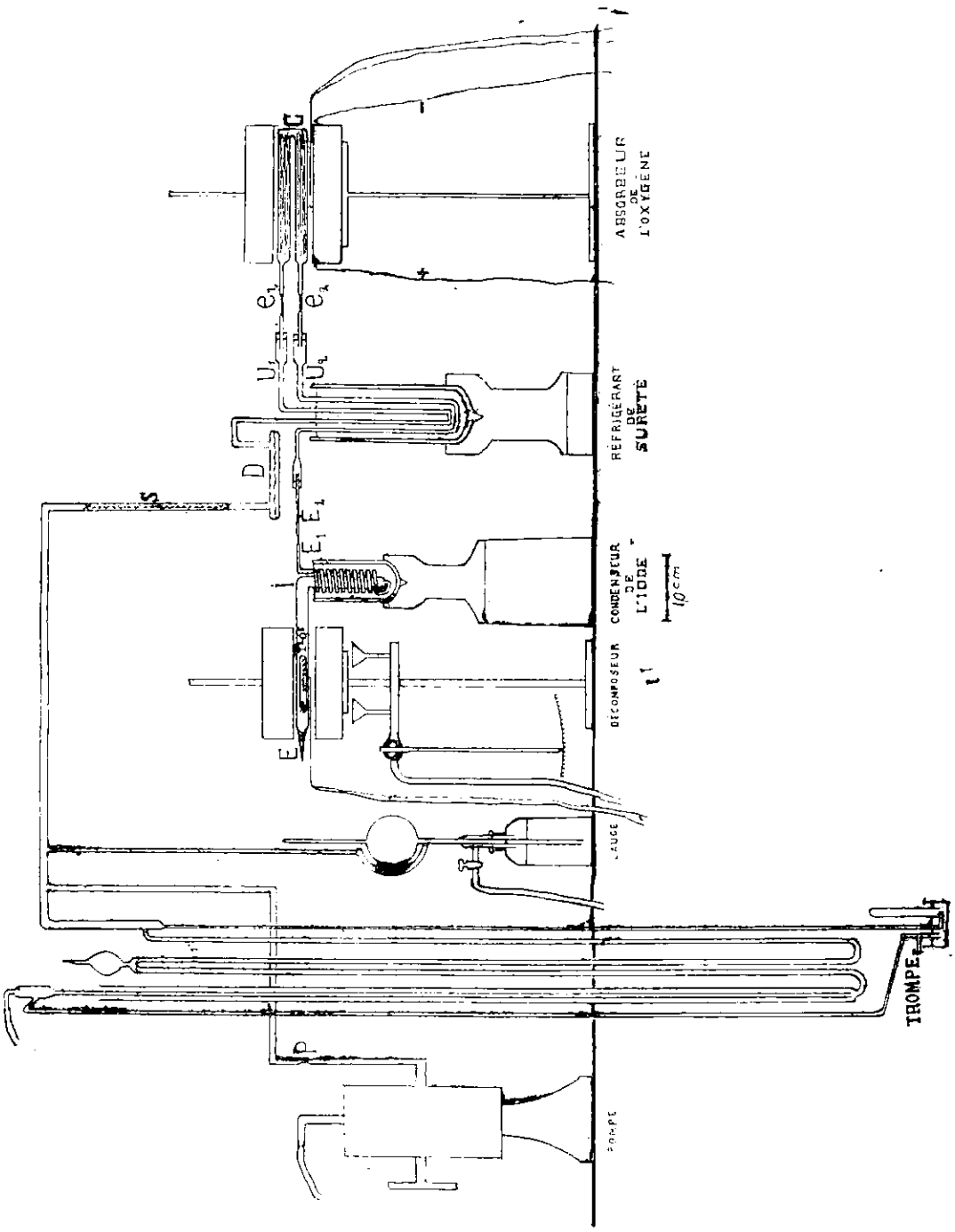


Fig. 4.

Le tube U_2 permet encore de vérifier à la fin de l'expérience qu'aucune trace d'iode n'a échappé à la condensation par le serpentin.

L'extrémité du tube S est en relation avec la jauge, la pompe rotative à mercure et la trompe à mercure que j'ai construite à purgeur d'air, suivant un principe connu.

La pompe rotative permet de faire rapidement le vide et elle est ensuite séparée du reste de l'appareil par fusion du tube étranglé en P.

Les raccords voisins de E_2, E_1, E_2, sont faits au mastic. Tout le reste de l'appareil est en verre entièrement soudé.

L'appareil étant ainsi monté, on fait le vide rapidement ; on scelle au point P. C'est ensuite la trompe à mercure qui fonctionnant sans discontinuer, pendant toute l'expérience, entraînera les gaz s'il s'en forme.

La pression dans l'appareil étant inférieure à un centième de mm. de mercure, on porte à 600° le cuivre de l'absorbeur de l'oxygène à l'aide de son four électrique.

On refroidit en même temps les tubes de sûreté U_1 et U_2 à — 80°.

On commence à chauffer le bloc décomposeur de l'anhydride.

On refroidit le réfrigérant condenseur de l'iode à — 80°. La difficulté est maintenant de bien régler la progression de la température du bloc décomposeur de l'anhydride, de sorte que la vitesse de dégagement de l'iode et de l'oxygène soit assez faible pour que chacun de ces éléments soit totalement arrêté, l'iode par son condenseur, l'oxygène par le cuivre de l'absorbeur.

D'autre part, il ne faut pas trop ralentir cette décomposition qui prolongerait inutilement l'expérience. Comme aucun indice ne permet de suivre la vitesse de la décomposition, des essais préliminaires ont dû fixer les conditions de l'opération. On peut atteindre rapidement 350°, et alors pour environ 7 gr. d'anhydride à décomposer, employer 5 heures, au moins, pour gagner 400°. Ensuite, on peut élever la température jusqu'à 450°.

Tout l'iode visible se condense en cristaux au point I, à l'entrée du réfrigérant. Le serpentin et ses fragments de verre arrêtent les dernières traces et il n'en vient pas dans le réfrigérant de sûreté. Il faut disposer d'au moins 10 heures consécutives pour mettre en place les diverses parties de l'appareil, et réaliser la décomposition dans de bonnes conditions.

La pression finale dans l'appareil étant de l'ordre d'un millième de mm. de mercure, on scelle les tubes aux étranglements E_2, e_1 e_2. On recueille et nettoie parfaitement les bouts de verre restés dans les masticages, et l'on procède aux pesées du tube décomposeur contenant maintenant l'iode seul dans son condenseur, et du tube absorbeur de l'oxygène, fixé sur le cuivre.

Elimination de l'iode. — Il ne reste plus qu'à chasser l'iode du tube où il a été condensé.

On l'ouvre par rupture de la pointe E_2 dans l'air sec, en recueillant les fragments.

On place horizontalement ce tube dans une étuve facilement construite en tôle et qu'il n'est pas nécessaire de figurer, d'où sortent légèrement ses deux extrémités E_1 E_2.

On mastique l'extrémité E_2 dans un tube qui amènera de l'air filtré. Chauffant alors en un point l'extrémité E, et faisant une légère pression d'air dans le tube, on y fait un très petit trou par fusion du verre. Le courant d'air, traversant lentement le tube, on élève, progressivement la température de l'étuve à 150°.

L'iode volatilisé est entrainé dans une cheminée et après quelques heures, toute coloration du tube a disparu. On prolonge cependant le courant d'air pendant 28 heures, en élevant la température à 200°, dans les 4 dernières heures.

Alors, on ferme par fusion le petit orifice pratiqué en E.

Puis par l'extrémité E_2, on fait le vide à la trompe à mercure, en présence de tubes à potasse et à acide métaphosphorique fondus.

On scelle l'étranglement E_1 lorsque la pression est inférieure à un centième de mm.

On recueille le fragment détaché E_1E_2 pour le joindre au moment de la dernière pesée de ce tube qui est maintenant complètement vide.

Pesées. — J'ai donné quelques observations sur l'influence de la température sur les pesées et indiqué comment je l'ai atténuée (1).

J'ai beaucoup apprécié l'avantage de n'avoir à peser que des tubes scellés, car j'ai pu prolonger mes pesées autant qu'il m'a paru utile, parfois plusieurs jours en faisant à des intervalles de quelques heures des lectures jusqu'à ce qu'elles soient concordantes à moins de 1/0 de mgr. et prenant alors la moyenne des 5 dernières lectures.

Le zéro de la balance a été vérifié entre les pesées. Il n'a guère varié.

Les poids employés étaient en métal plein, sans cavité intérieure ajustés par rodages. J'ai établi leurs corrections d'étalonnage par de nombreuses comparaisons (2).

Les *tares* destinées à équilibrer les tubes pesés sont faites de même verre que ceux-ci, de même forme et de même volume, à

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1917.

(2) R. Benoit. *Travaux du Bur. internat. des P. et M.*, t. 13.

$0^{cc},5$ près ; les contrepoids sont scellés et contiennent du plomb et de l'eau.

L'égalité des volumes entre le tube et son contrepoids a été réalisée par la comparaison des poussées dans l'eau, au moyen d'une balance hydrostatique.

On donne d'abord au contrepoids un volume un peu plus grand que celui qu'il doit avoir et on marque le niveau d'affleurement dans l'eau, lorsque par enfoncement on réalise la poussée cherchée. On étire au chalumeau la portion marquée, et on recommence l'opération, en marquant le point d'affleurement sur la portion étirée. On scelle le tube à ce dernier point marqué, après avoir donné au contrepoids par introduction d'eau, un poids légèrement supérieur à celui du tube correspondant.

Les tubes scellés et vides d'air que l'on doit peser sont toujours lavés à grande eau distillée, essuyés avec un papier humide, placés dans une armoire spéciale où ils sèchent; enfin, débarrassés de quelques poussières à l'aide d'un pinceau, ils sont placés dans la balance, laquelle renferme du chlorure de calcium souvent renouvelé. A côté du tube à peser figure un petit vase servant à contenir les fragments de verre provenant de l'ouverture et de la fermeture des tubes. Un petit vase identique vide figure à côté du contrepoids.

Corrections et calculs. — Le gaz résiduel recueilli au cours de l'opération de décomposition à l'aide de la trompe à mercure qui fonctionne sans discontinuer a toujours été négligeable.

L'opération 3 a donné une trace de gaz résiduel contenant environ $0^{cc},04$ d'anhydride carbonique et environ $0^{cc},001$ d'azote, correspondant à plus de $1^{l},5$ d'oxygène fixé sur le cuivre. Ce gaz ne peut guère venir que du cuivre et l'erreur qui en résulte est moindre qu'un vingt millième. L'opération 5 a donné $0^{cc},02$ de gaz carbonique comme résidu. L'erreur est ici moindre qu'un quarante millième. Le gaz résiduel a été absolument nul dans les opérations 1,2 et 4.

Il n'y a pas lieu de faire de corrections pour ces gaz résiduels.

J'ai fait à chaque pesée les corrections nécessaires pour les fragments de tubes capillaires provenant des scellements des appareils. Cette correction n'atteint pas d'ordinaire un dixième de milligramme.

Enfin, il a été tenu compte des légères erreurs d'étalonnage des poids employés.

Les pesées successives correspondant à une opération complète sont :

1° La pesée du tube contenant l'anhydride et du serpentin soudé à ce tube ;

2° La pesée du même appareil contenant l'iode, dans le condenseur à serpentin, l'oxygène étant parti ;

3° La pesée du même appareil, après avoir chassé l'iode qu'il contenait ;

4° La pesée du tube à cuivre avant la fixation de l'oxygène ;

5° La pesée du même tube à cuivre après la fixation de l'oxygène.

Ces pesées donnent le poids de l'oxygène parti de l'anhydride, le poids de l'iode correspondant, le poids de l'anhydride, le poids de l'oyygène fixé sur le cuivre.

Le poids atomique de l'iode est 40 fois le quotient du poids de l'iode par le poids de l'oxygène qui lui correspond dans l'anhydride iodique.

Par suite des petites erreurs accidentelles, le poids de l'anhydride iodique décomposé n'est pas rigoureusement égal à la somme des poids d'iode et d'oxygène recueillis.

Il en résulte que l'on peut prendre pour poids de l'iode, soit celui qui est déterminé directement, soit la différence entre le poids d'anhydride et le poids d'oxygène fixé sur le cuivre. De même, pour poids de l'oxygène, on peut prendre soit le poids déterminé directement, par les pesées du cuivre, soit la différence entre le poids d'anhydride et le poids d'iode.

Soient :

P_a, le poids d'anhydride décomposé ;

P_i, le poids d'iode recueilli ;

P_o, le poids d'oxygène fixé sur le cuivre.

J'ai calculé le poids atomique de l'iode par les trois formules :

$$\pi_1 = 40 \frac{P_i}{P_o}$$

$$\pi_2 = 40 \frac{P_i}{P_a - P_i}$$

$$\pi_3 = 40 \frac{P_a - P_o}{P_o}$$

Résultats. — La méthode étant mise au point par plusieurs

essais préliminaires qui ne figurent pas ici, cinq déterminations successives ont donné les nombres suivants :

Anhydride décomposé P_a.	Iode dégagé P_i.	Oxygène fixé sur le cuivre P_o.	P_i+P_o.	$D=P_a-[P_i+P_o]$.
gr	gr	gr	gr	gr
5,18051	3,93910	1,24183	5,18093	— 0,00042
7,80826	5,93688	1,87138	7,80826	0,00000
9,33281	7,09689	2,23637	9,33326	— 0,00045
6,23324	4,73922	1,49333	6,23255	+ 0,00069
7,08076	5,38441	1,69714	7,08155	— 0,00079

Ces résultats combinés de trois façons différentes donnent 15 valeurs du poids atomique de l'iode. Le signe et la grandeur relative des différences D rendent compte des divergences entre ces diverses valeurs :

	$\pi_1 = 40\frac{P_i}{P_o}$.	$\pi_2 = 40\frac{P_i}{P_a - P_i}$.	$\pi_3 = 40\frac{P_a - P_o}{P_o}$.
	126,88	126,92	126,87
	126,90	126,90	126,90
	126,935	126,96	126,93
	126,94	126,885	126,96
	126,905	126,96	126,89
Moyennes...	126,912	126,925	126,91

La moyenne générale donne, pour le poids atomique de l'iode, la valeur, pour O = 16 :

126,915

De ce nombre je rapprocherai ceux qui résultent des plus récents travaux sur le poids atomique de l'iode.

En 1909, Baxter et Tilley ont déterminé le rapport $\frac{2Ag}{I^2O^5}$; en 1910, Baxter (1) a déterminé le rapport $\frac{Ag}{I}$. De la combinaison de ces résultats avec d'autres rapports atomiques, ils ont déduit les valeurs :

I = 126,891 (Baxter-Tilley)
I = 126,913 (Baxter)

Cette dernière valeur est très voisine du nombre que j'ai obtenu.

I = 126,915

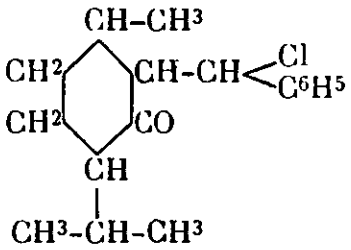
(Travail fait au Laboratoire de Chimie générale à la Sorbonne.)

(1) *Amer. chem. Soc.*, 1909-1910.

N° 9. — Sur quelques stéréoïsomères de la benzylidène-menthone hydrocyanée; par M. Eyvind BŒDTKER.

(16.10.1917).

Dans un mémoire antérieur (1) nous avons démontré que, contrairement à ce qui a été admis jusque là, la benzylidène-menthone hydrochlorée est un menthophénylchlorométhane de constitution :



Cette formule est donc analogue à celle assignée par M. Haller au benzylidènecamphre hydrobromé (2). Cependant, comme une constitution pareille représente un système éminemment asymétrique, on pouvait s'attendre à toute une série de stéréoïsomères de ce composé. Or, on n'en connaît qu'un seul bien défini, p. de f. 140°. En outre il y a un produit huileux qui s'est formé en même temps que celui-là et que nous avons soupçonné de renfermer des stéréoïsomères (3) ; mais nous avons vainement cherché à en tirer des corps définis (4). Nous avons donc voulu voir si les produits cyanés correspondants se laissaient préparer et s'il en existait des stéréoïsomères.

Pour un premier essai 20 gr. de benzylidène-menthone hydrochlorée, cristallisée, furent dissous dans 300 cc. d'alcool dans un ballon réuni à un réfrigérant ascendant et chauffé sur bain-marie. Puis, par un entonnoir à robinet, une dissolution de 10 gr. de cyanure de potassium dans 15 gr. d'eau, soit environ le double de la quantité calculée, fut peu à peu ajoutée.

Après quelques instants, du chlorure de potassium commence à se déposer dans la liqueur alcoolique, entretenue en ébullition. On cesse de chauffer aussitôt que la benzylidène-menthone hydrochlorée a disparu, c'est-à-dire lorsque ce composé, peu soluble

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1915, t. **17**, p. 375.

(2) *C. R.*, t. **130**, p. 1362.

(3) *Loc. cit.*, p. 377.

(4) M. Wallach dans son livre « Terpene und Campher » Leipzig, 1914, p. 378 mentionne tout court une hydrochlorobenzylidène-menthone inactive, p. de f. 119-120°. Dans les mémoires originaux de ce savant, nous n'avons trouvé aucune indication sur ce corps.

dans l'alcool à la température ordinaire, ne cristallise plus de la liqueur alcoolique un moment refroidie. L'opération menée de cette façon est finie en moins d'une heure. Alors on met le ballon dans l'eau froide. Après quelque temps, une cristallisation abondante commence. Afin d'enlever le chlorure et le cyanure de potassium excédant, on verse dans l'eau et épuise par l'éther. On sépare, sèche et distille l'éther. Ce qui reste est recristallisé dans l'alcool bouillant. On obtient de petits cristaux jaunes, très clairs, p. de f. 193° (temp. corr.). Le rendement est de plus de 15 gr. en produit pur. L'eau-mère a d'abord donné un petit reste sirupeux qui, après quelques jours, fournit les mêmes cristaux. L'analyse a montré (voir plus loin) que c'est vraiment le corps cherché, le chlore et le groupe CN ayant simplement échangé leurs places.

Nous avons répété l'expérience en partant de 50 gr. de benzylidène-menthone hydrochlorée cristallisée, dissous dans 600 cc. d'alcool, et 25 gr. de cyanure de potassium dans 35 gr. d'eau. Cette fois, vu la grande quantité de matière, nous avons fait bouillir pendant deux heures. Puis l'alcool fut distillé et ce qui reste fut additionné d'eau et épuisé par l'éther; après quoi, on procéda comme dans l'expérience précédente.

Le résultat fut très surprenant. Il y eut bien une cristallisation abondante; mais les cristaux étaient cette fois parfaitement blancs. Du corps jaune, p. de f. 193°, pas de trace! Au contraire, ces cristaux blancs n'avaient pas de point de fusion fixe; c'étaient donc des mélanges dont les points de fusion variaient de 80° jusqu'à 150° environ et qui ne se laissaient pas séparer par deux ou trois recristallisations. Mais ces produits aussi contenaient de l'azote.

Nous avons maintenant répété l'expérience en partant de la benzylidène-menthone hydrochlorée huileuse (1), 20 gr. de cette huile étaient traités avec 10 gr. de cyanure de potassium exactement dans les mêmes conditions que nous avons indiquées pour la première expérience avec la benzylidène-menthone hydrochlorée cristallisée. Le résultat était absolument le même. Nous avons obtenu le même produit jaune, p. de f. 193°, et rien que cela.

Enfin nous avons opéré sur 50 gr. de benzylidène-menthone hydrochlorée huileuse exactement dans les mêmes circonstances, maintenues dans la seconde expérience avec le chloré cristallisé. Le résultat fut le même : un mélange de cristaux parfaitement blancs, points de fusion variant de 80° jusqu'à 150° environ.

Ces quatre expériences prouvent tout simplement que la benzyli-

(1) *Loc. cit.*, p. 377.

dène-menthone hydrochlorée huileuse possède la même structure que le produit cristallisé, mais qu'elle est constituée par des mélanges de stéréoïsomères de celui-ci. Ces mélanges sont probablement des eutectiques à points de fusion très bas puisqu'ils restent liquides même à 15° au-dessous de zéro. Il s'ensuit immédiatement que les produits cyanés correspondants sont aussi des stéréoïsomères. Il s'agit maintenant de les isoler et caractériser. Le corps jaune, p. de f. 193°, parait être le produit primaire de l'action du cyanure de potassium sur la benzylidène-menthone hydrochlorée puisqu'il se forme immédiatement en peu de temps. Si cette action est prolongée, l'effet du cyanure de potassium, présent en excès, est de transformer le produit primaire en des stéréoïsomères. Cet effet est probablement dû à l'hydrolyse du cyanure qui donne naissance à des ions hydroxyles qui dans la transformation en stéréoïsomères agissent comme catalyseurs. Nous avons déjà signalé un tel effet des ions hydroxyles dans un cas analogue. C'est ainsi que, traitant le diphénylementhométhane,

$$C^8H^{16}\left\langle\begin{array}{l} CH\text{-}CH(C^6H^5)^2 \\ | \\ CO \end{array}\right.$$

par la potasse alcoolique, ce corps est transformé en un stéréoisomère (1). Afin de constater la justesse de ces vues, nous avons d'abord fait bouillir la benzylidène-menthone hydrochlorée et le cyanure de potassium dans les proportions notées plus haut pendant près de 8 heures sur bain-marie. Nous avons obtenu comme seul produit et en quantité presque intégrale un corps blanc cristallisé, p. de f. 201° (temp. corr.).

Puis, nous avons fait bouillir 20 gr. de cyanure jaune, p. de f. 193°, avec 4 gr. de potasse dissous dans 300 cc. d'alcool au bain-marie pendant une heure. L'alcool est ensuite distillé et on procède comme à l'ordinaire en versant dans l'eau et épuisant par l'éther. En cristallisant dans l'alcool, on obtient le corps p. de f. 201° en quantité presque intégrale. Dans l'eau-mère se trouvent des traces d'un autre produit fondant à une température encore plus élevée.

De ces expériences, on peut donc conclure que le corps jaune, p. de f. 193°, est le produit primaire, instable de la réaction, susceptible en passant par des formes stéréoïsomères plus ou moins stables de se transformer en son stéréoïsomère définitivement stable, p. de f. 201°.

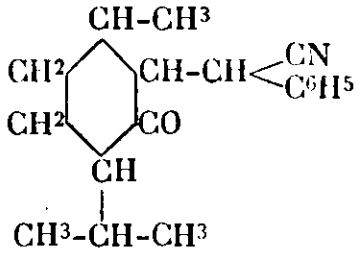
Comme dernière eau-mère de chaque cristallisation fractionnée

(1) *C. R.*, t. 145, p. 331.

il restait toujours une petite quantité d'un sirop plus ou moins coloré. On a réussi à le faire cristalliser en le faisant bouillir quelques instants avec la potasse alcoolique. Les différentes eaux-mères, traitées séparément, fournissaient toujours les mêmes produits : le seul contact de la potasse alcoolique détermine la cristallisation du produit instable, la chaleur d'un instant amène les produits intermédiairès et enfin l'ébullition pendant quelques minutes achève la transformation en forme stable.

Ces produits intermédiaires sont très difficiles à saisir. Le meilleur procédé est de faire agir le cyanure de potassium sur la benzylidène-menthone hydrochlorée jusqu'à ce que la couleur jaune du produit primaire ait disparu. Pour observer ce moment, on est obligé de refroidir et faire cristalliser de temps en temps. Lorsque les cristaux sont devenus blancs, on interrompt la réaction.

L'autre difficulté c'est de séparer ces corps intermédiaires, dont la quantité est très petite, par cristallisation fractionnée. C'est un travail long et pénible. Nous avons enfin réussi à isoler sept stéréoïsomères, dont la structure est donnée par leur formation comme menthophénylcyanométhane :



1°. P. de f. 193°. De fines aiguilles jaune très clair, comme ses stéréoïsomères facilement solubles dans l'alcool et les autres dissolvants organiques ordinaires.

Analyse. — Substance, 0gr,1764 ; CO^2, 0gr,5134 ; H^2O, 0gr,1374. — Substance, 0gr,4897 ; HCl n/10, 17cc,40 (Kjeldahl). — Trouvé : C 0/0, 79.85 ; H 0/0, 8.66 ; N 0/0, 4.99. — Calculé pour $C^{10}H^{22}ON$: C 0/0, 80.20 : H 0/0, 8.55 ; N 0/0, 5.20.

Son pouvoir rotatoire en dissolution benzénique est $[\alpha]_D^{24°} = -83°23'$.

2°. P. de f. 158°. Ce corps semble être le premier produit de transformation de son stéréoïsomère précédent. On ne l'obtient qu'en quantité minime. Il forme des prismes relativement gros, assez difficilement solubles dans le benzène.

Analyse. — Substance, 0gr,0780 ; HCl, n/10, 2cc,80. — Trouvé : N 0/0, 5.02. — Calculé : N 0/0, 5.20.

Ce stéréoïsomère est inactif.

3°. P. de f. 148°. Ce stéréoïsomère forme avec le suivant un mélange eutectique, p. de f. 83° environ, très difficile à séparer

par cristallisation. On arrive pourtant à un point où on peut distinguer la différence de la forme cristalline. Alors on trie les cristaux sur un papier et les recristallise ensuite dans l'alcool.

Ce corps forme des prismes transparents d'un centimètre de longueur.

Analyse. — Substance, 0gr,1544; HCl *n*/10, 5cc,60 (Kjeldahl). — Trouvé : N 0/0 5.08. — Calculé : N 0/0, 5.20.

Son pouvoir rotatoire en dissolution benzénique est $[\alpha]_D^{26°} = +78°7'$.

4°. P. de f. 124°. Ce stéréoïsomère forme des plaques transparentes.

Analyse. — Substance, 0gr,1559; HCl *n*/10 5cc,70 (Kjeldahl). — Trouvé : N 0/0, 5.12. — Calculé : N 0/0, 5.20.

Son pouvoir rotatoire en dissol. benzénique est $[\alpha]_D^{26°} = -53°32'$.

5°. P. de f. 183°. Ce stéréoïsomère semble être le dernier produit de transformation du corps primaire avant que l'on n'arrive à la forme stable. Il se présente en quantités relativement grandes sous l'aspect de fines aiguilles blanches, soyeuses.

Analyse (1). — Substance, 0gr,1622; HCl *n*/10, 5cc,80 (Kjeldahl). — Trouvé : N 0/0, 5.00. — Calculé N 0/0, 5.20.

Son pouvoir rotatoire en dissol. benzénique est $[\alpha]_D^{26°} = -58°51'$.

6°. P. de f. 201°. C'est le produit final de la transformation, le stéréoïsomère stable. On peut l'avoir en quantité quelconque. Il est parfaitement pur après une seule cristallisation dans l'alcool bouillant. Il forme de fines aiguilles opaques, très volumineuses ayant l'aspect du sulfate de quinine.

Analyse. — Substance, 0gr,1037; CO^2, 0gr,3032; H^2O, 0gr,0852. — Substance, 0gr,2118; HCl *n*/10, 7cc,50 (Kjeldahl). — Trouvé : C 0/0, 80.00; H 0/0, 9.03; N 0/0, 4,96. — Calculé pour $C^{18}H^{23}ON$: C 0/0, 80.20; H 0/0, 8.55; N 0/0, 5.20.

Ce composé est inactif.

7°. P. de f. 205° (temp. corr.). Nous avons isolé ce stéréoïsomère des eaux-mères réunies de toutes les cristallisations du corps précédent. La quantité en est minime. Il forme de longues aiguilles

(1) Nous avons brûlé ce corps ainsi que les 3 précédents au four électrique de Dennstedt-Heraeus. Pour le carbone la concordance est toujours satisfaisante, ainsi pour le cas présent 80,22 0/0 au lieu de 80,20 0/0 calculés. Mais l'azote brûle au contact du platine plus ou moins complètement en donnant des oxydes qui se dissolvent dans l'acide sulfurique, contenu dans le tube destiné à recueillir l'eau. De cette façon, on obtient pour l'hydrogène des chiffres variés et toujours trop élevés.

Si on ajoute du sulfate ferreux à l'acide sulfurique, ayant servi, il se colore tout en noir.

Voir *Bull. Soc. chim.*, 1915, t. 17, p. 367. Note.

opaques, bien différentes du précédent. Mélangé avec celui-là, ce mélange fond à 190° à peu près.

Substance, 0gr,0686; HCl n/10, 2cc,50. — Trouvé N 0/0, 5.10. — Calculé : N 0/0, 5.20.

Ce stéréoïsomère paraît aussi être inactif. Au moins, une dissolution de 0gr,2640 dans 100 cc. de benzène dans un tube de 20 cm. de longueur n'ont pas dévié le plan de polarisation; mais vu la faible concentration de la dissolution, nous ne saurons pas insister. Ces menthophénylcyanométhanes (ou plutôt celui de p. de f. 201° puisqu'on finit toujours par passer par lui) ne sont saponifiés que très lentement par la potasse alcoolique. Il se forme des acides résineux, impossible à purifier jusqu'ici.

La couleur jaune du premier stéréoïsomère est assez étrange, les six autres étant parfaitement blancs. Cela fait penser à une forme polymère. Nous avons donc déterminé son poids moléculaire en dissolution benzénique par la cryoscopie.

Substance, 0gr,2908; $\Delta t^{\circ} = 0^{\circ},150$; poids du benzène, 21gr,8; constante du benzène, 51; d'où M = 456.

On calcule pour la formule simple M = 269. Donc, il se peut bien que le corps jaune possède le poids moléculaire double, M = 538. Cependant, le chiffre trouvé est trop bas de 82. Cela fait penser à la possibilité d'une simple association de molécules en dissolution benzénique, phénomène assez fréquent pour ce dissolvant.

Nous avons donc fait la même expérience avec le stéréoïsomère, p. de f. 201°.

Substance, 0gr,1776; $\Delta t^{\circ} = 0^{\circ},102$, poids du benzène, 21gr,8, d'où M = 408.

Il est vraisemblable d'après cette expérience que tous ces cyanés s'associent en dissolution benzénique. A la faible concentration où nous avons opéré, l'association n'est encore que partielle. A une concentration un peu plus forte elle serait complète.

Tandis que, dans la série aliphatique, on peut nettement distinguer entre l'isomérie optique et l'isomérie géométrique, ces deux notions se confondent dans la série alicyclique. La stéréochimie de cette série présente des phénomènes tellement compliqués que, pour qu'elle corresponde aux faits, on a dû la concevoir d'un autre point de vue. C'est ainsi que l'on a dû abandonner la théorie de l'atome de carbone asymétrique et retourner aux vues classiques de Pasteur en rapportant les phénomènes de stéréoïsomérie à l'asymétrie moléculaire considérée en son ensemble. Par là, nous disposons d'une théorie qui permet de surmonter toute difficulté

d'ordre isomérique qui se présente. Sa faiblesse consiste peut-être en ce qu'elle est trop large. Or, d'un très grand nombre de stéréoïsomères prévus par la théorie, on ne connaît le plus souvent qu'un tout petit. Nous avons eu la chance de préparer sept stéréoïsomères d'un même composé, fait assez rare. Seulement, la théorie en laisse prévoir au moins une douzaine.

Christiania, septembre 1917.

(Laboratoire de chimie de l'Université.)

N° 10. — Condensation, sous l'action de la potasse, du cyclohexanol et de l'alcool isopropylique : synthèse de l'alcool cyclohexylisopropylique ; par M. Marcel GUERBET.

(14.12.1917)

Les alcools secondaires de la série grasse, chauffés vers 200° avec leurs propres dérivés sodés ou avec les dérivés sodés d'autres alcools secondaires, s'y combinent, comme je l'ai montré (1), avec départ d'une molécule de soude et donnent d'autres alcools secondaires plus condensés.

Par exemple, le méthylisobutylcarbinol sodé se condense avec l'alcool isopropylique pour donner le diméthyl-2.4-heptanol-6 :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{CHONa} + H\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^3 \\ = NaOH + CH^3\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^3 \end{array}$$

Dans la série grasse, la condensation s'effectue toujours aux dépens du groupement fonctionnel de l'alcool le plus riche en carbone.

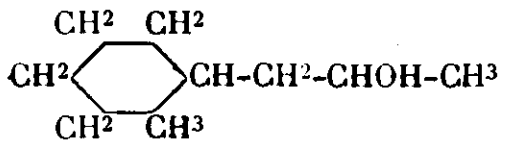
Cette même réaction peut d'ailleurs, aussi être obtenue en chauffant le mélange des deux alcools à condenser avec la soude ou la potasse caustiques, qui les transforment d'abord en leurs dérivés sodés ou potassés.

Il m'a paru intéressant de voir comment se comporterait, à l'égard des alcools secondaires de la série grasse, le cyclohexanol dont le groupement fonctionnel est attaché à une chaîne fermée. J'ai tenté la réaction en chauffant avec le potasse caustique le mélange de cyclohexanol et d'alcool isopropylique.

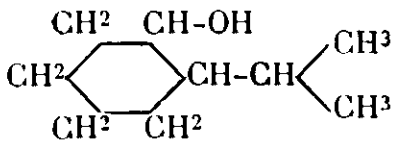
(1) *C. R.*, t. **132**, p. 685 ; t. **149**, p. 129 ; t. **150**, p. 183.
(2) *Ibid.*, t. **154**, p. 122 (1912) et t. **155**, p. 1156 (1912).

Mes recherches antérieures (1) avaient montré qu'en dehors de l'alcool cherché, issu de la condensation du cyclohexanol avec l'alcool isopropylique, il devait se former simultanément les alcools résultant de la condensation de chacun d'eux avec son propre dérivé sodé. Le produit de la réaction pouvait donc renfermer aussi les alcools diisopropylique, triisopropylique, le cyclohexyl-cyclohexanol, le dicyclohexylcyclohexanol et peut-être même leurs produits de condensation mutuelle. Mais, de tous ces alcools, qui pouvaient se former simultanément, seul l'alcool triisopropylique possède un point d'ébullition voisin de celui de l'alcool cherché : encore celui-ci en diffère-t-il d'une dizaine de degrés. De plus, il y avait lieu de penser qu'en employant un excès suffisant de cyclohexanol par rapport à l'alcool isopropylique, on éviterait en grande partie sa formation. Il devait dès lors être possible d'isoler par distillation fractionnée l'alcool produit dans la condensation du cyclohexanol avec l'alcool isopropylique. C'est ce que l'expérience a démontré.

L'enchaînement des deux molécules d'alcool pouvait se faire, soit aux dépens du groupement fonctionnel du cyclohexanol, soit aux dépens du groupement fonctionnel de l'alcool isopropylique. La première hypothèse conduit à la formule de constitution (I), la seconde à la formule (II) :



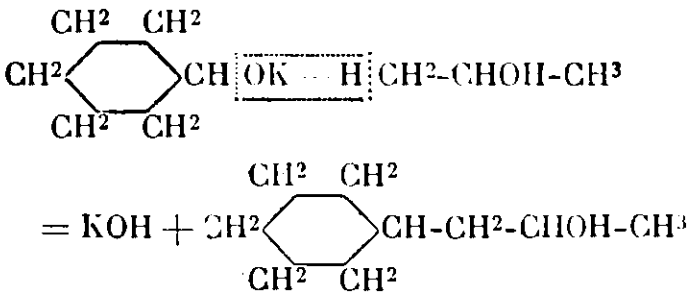
(I).



(II).

Nous allons voir, par l'étude des produits de son oxydation, que l'alcool issu de la condensation est le 3-cyclohexylpropanol-2, que l'on peut appeler alcool cyclohexylisopropylique.

Il s'est produit dans la réaction :



L'enchaînement des deux molécules d'alcools s'est donc réalisé

(1) *Loc. cit.*

d'après la première hypothèse. Comme dans la série grasse, il s'est produit aux dépens du groupement fonctionnel de l'alcool le plus riche en carbone.

Partie expérimentale.

Alcool cyclohexylisopropylique. — $C^6H^{11}.CH^2$-CHOH-CH^3. — Pour obtenir l'alcool cyclohexylisopropylique, on prépare une série de tubes scellés renfermant chacun 10 gr. de cyclohexanol, 3 gr. d'alcool isopropylique, 5 gr. de potasse caustique préalablement déshydratée par fusion et on les chauffe 24 h. à 220°. Le contenu des tubes est devenu presque solide, un peu jaune. A leur ouverture, on constate un faible dégagement d'hydrogène (10 cc. environ par tubes). Le produit de la réaction, repris par l'eau, fournit un liquide séparé en deux couches : une couche huileuse, jaune, contenant les alcools, qui surnage et que l'on sépare par décantation, une couche aqueuse très alcaline, que l'on distille jusqu'à entraîner la totalité des alcools qu'elle renferme. On ajoute du carbonate de potassium au distillat, on décante les alcools qui viennent surnager et on les joint à ceux déjà séparés.

La solution alcaline, qui reste dans le ballon distillaloire, renferme une petite quantité d'acides provenant de l'oxydation des alcools par la potasse. Elle a été rejetée.

Le mélange des alcools contient une petite quantité des éthers correspondant à ces acides; on le fait bouillir une demi-heure à reflux avec un peu de potasse, qui saponifie ces éthers. On sature ensuite la potasse par un courant d'acide carbonique ; on dessèche les alcools sur le carbonate de potasse et on les soumet à une série de distillations fractionnées sous pression réduite, puis sous pression normale.

En opérant sur 200 gr. de cyclohexanol et 60 gr. d'alcool isopropylique, on a recueilli ainsi tout d'abord quatre fractions principales. La première, passant de 80 à 85° pèse 6 gr. : elle est formée surtout d'alcool isopropylique inaltéré. La deuxième distille entre 158° et 165° : elle pèse 119 gr. et contient principalement du cyclohexanol. La troisième passe à la distillation entre 185 et 210° : elle pèse 39 gr. et renferme l'alcool cherché. La quatrième enfin, distillant au-dessus de 250° pèse 60 gr. : elle est surtout formée de cyclohexylcyclohexanol et de dicyclohexylcyclohexanol.

La fraction 185-200° a été de nouveau distillée à plusieurs

reprises sous pression réduite, puis finalement sous pression normale et l'on a obtenu les fractions suivantes :

185 à 190°	2gr
190 à 195°	0,60
195 à 200°	8,50
200 à 201°	20
201 à 205°	3
205 á 210°	0,50
Au-dessus de 210°	1,30

L'alcool bouillant à 200-201° répond à la formule $C^9H^{18}O$, comme le montre son analyse :

	I.	II.
Matière employée	0,2821	0,2724
CO^2	0,7832	0,7570
H^2O	0,3265	0,3055

Soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour $C^9a^{18}O$.
	I.	II.	
C 0/0	75.72	75.80	76.06
H 0/0	12.86	12.46	12.67

L'alcool cyclohexylisopropylique est un liquide incolore, huileux, ne se solidifiant pas à — 20°.

Sa densité à 0° est 0,9203. Il bout à 204-205° (corr.) à la pression de 764 mm. et à 96-97° à la pression de 27 mm.

Son *éther acétique* $C^2H^3O^2.C^9H^{17}$ a été obtenu en faisant bouillir à reflux pendant 2 h. poids égaux d'alcool cyclohexylisopropylique et d'anhydride acétique. Le mélange a été repris par l'eau chaude pour détruire l'anhydride acétique en excès et l'éther a été lavé avec une solution de carbonate de sodium, puis avec l'eau ; enfin, il a été séché sur le chlorure de calcium et distillé.

C'est un liquide incolore, bouillant à 213-214° (corr.). Il répond à la formule $C^2H^3O^2.C^9H^{17}$, comme le montre la détermination de la quantité de potasse nécessaire à sa saponification : 1gr,211 de l'éther ont été mis à bouillir à reflux avec 15 cc. de solution alcoolique de potasse à 4,30 pour 100 cc., soit avec 0gr,645 de KOH. Après saponification, il a été retrouvé 0gr,428 KOH non combiné. Il a donc été saturé 0,217 KOH dans cette saponification.

Poids moléculaire de l'éther acétique :

Trouvé.	Calculé pour $C^2H^3O^2.C^9H^{17}$.
312	309

Le *phénylurétbane* de l'alcool cyclohexylisopropylique prend naissance quand on mélange molécules égales d'isocyanate de phényle et d'alcool cyclohexylisopropylique :

$$C^9H^{17}\text{-}OH + CO{=}N\text{-}C^6H^5 = CO\begin{cases} NHC^6H^5 \\ O\text{-}C^9H^{17} \end{cases}$$

On laisse réagir à la température ordinaire. Après quelques jours, le mélange, d'abord liquide se prend en une masse solide, que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool à 95°. Le phénylurétbane, plus soluble à chaud qu'à froid, se dépose en petites aiguilles prismatiques incolores. Il fond à 124-125°.

Cyclohexylacétone. — $C^6H^{11}\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$. — L'oxydation de l'alcool cyclohexylisopropylique par le mélange chromique conduit à la cyclohexylacétone.

Pour la préparer, on prend 11gr,50 d'alcool cyclohexylisopropylique, 8 gr. de bichromate de potassium et 12 gr. d'acide sulfurique. On fait dissoudre le bichromate dans 100 cc. d'eau et l'on partage la solution en deux parties égales. A la première partie, versée dans un petit ballon, on ajoute l'alcool à oxyder ; à la seconde partie, on ajoute l'acide sulfurique et l'on verse peu à peu cette solution acide dans le mélange d'alcool et de solution de bichromate, en ayant soin d'agiter fortement et longuement (3 h.). On termine l'oxydation en chauffant au bain-marie pendant 2 h. le ballon disposé à reflux. Le mélange a pris alors la coloration verte du sulfate chromique.

L'acétone formée est séparée par décantation de la solution aqueuse sous-jacente ; elle est ensuite lavée avec une solution de carbonate de soude pour la priver des acides qu'elle peut renfermer et la solution alcaline, préalablement acidifiée par l'acide sulfurique, est jointe à la solution aqueuse déjà séparée. Leur mélange est mis de côté pour en isoler, comme il est dit plus loin, les acides qu'il renferme et qui résultent de l'oxydation de l'acétone d'abord formée.

Pour purifier l'acétone, on l'agite avec le bisulfite de soude, qui s'y combine en donnant un composé cristallin, que l'on essore, qu'on lave à l'éther et que l'on décompose en le chauffant quelques instants à reflux avec une solution de carbonate de sodium au dixième. L'acétone libérée est alors distillée dans un courant de vapeur d'eau, desséchée sur le chlorure de calcium et distillée. Elle passe entièrement à la distillation entre 192 et 193°.

Elle répond à la formule $C^9H^{16}O$, comme le montre son analyse :

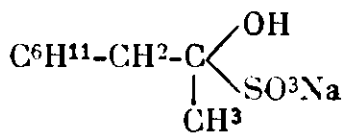
Matière employée.....	0,2523
CO^2.....	0,7119
H^2O.....	0,2648

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^9H^{16}O$.
C 0/0.....	76.95	77.14
H 0/0.....	11.66	11.43

La cyclohexylacétone est un liquide incolore de densité 0,9350 à 0°, bouillant à 194-195° (corr.) sous 761 mm.

Elle se combine au bisulfite de soude en donnant un composé cristallin de formule :



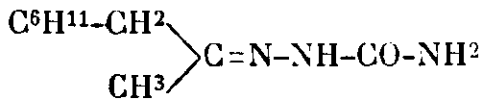
ce composé est très peu soluble dans l'eau.

Analyse. — 0gr,561 du composé ont donné : sulfate de baryte 0gr,563.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^9H^{17}SO^3Na$.
Sulfate de baryte.....	100.3	102.2

Semicarbazone de la cyclohexylacétone :



Pour préparer la semicarbazone de la cyclohexylacétone, on a dissous dans l'acide acétique cristallisable 0gr,70 de cyclohexylacétone, 0gr,56 de chlorhydrate de semicarbazide pulvérisé et 0gr,56 d'acétate de sodium cristallisé. Ces proportions correspondent à l'emploi de molécules égales des trois composés. Le mélange a été abandonné à la température du laboratoire pendant huit jours ; puis, on a étendu d'eau et neutralisé l'acide acétique par le carbonate de sodium. La semicarbazone s'est précipitée à l'état huileux, puis s'est solidifiée peu à peu. Après quelques instants, devenue tout à fait solide, elle a été lavée à l'eau, essorée et enfin purifiée par cristallisation dans l'alcool à 95°.

Elle se présente alors en petites aiguilles prismatiques incolores; elle fond à 183-184°.

Presque insoluble dans l'eau elle se dissout en abondance dans l'alcool, surtout à chaud.

Elle répond à la formule $C^{10}H^{19}N^3O$ comme le montre le dosage de l'azote :

Matière employée	$0^{gr},1886$
Volume de l'azote recueilli	35^{cc}
Hauteur barométrique corrigée	755^{mm}
Température à laquelle la lecture a été faite	16°

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{19}N^3O$.
N 0/0	21.8	21.3

Constitution de la cyclohexylacétone. — Pour établir la constitution de la cyclohexylacétone, on l'a oxydée par le mélange chromique.

Dans un ballon disposé à reflux, on a mis : cyclohexylacétone 3 gr.; bichromate de potasse $6^{gr},30$; acide sulfurique 9 gr.; eau 100 cc. et l'on a chauffé le mélange au bain-marie en l'agitant constamment jusqu'à ce qu'il ait pris la coloration verte du sulfate chromique. Il a fallu pour cela 8 h. de chauffe.

Au produit de la réaction on a joint la solution aqueuse provenant de l'oxydation de l'alcool cyclohexylisopropylique décrite plus haut. Pour isoler les acides issus de l'oxydation chromique, on a précipité le chrome en faisant bouillir le mélange avec un excès de carbonate de sodium; on a essoré et lavé à l'eau l'hydrate chromique et l'on a joint les eaux de lavage à la solution alcaline. Celle-ci a été alors évaporée à un faible volume, puis additionnée d'un excès d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, qui a mis les acides en liberté. On a réuni avec un peu d'éther, puis séparé par décantation les acides insolubles ou peu solubles dans l'eau et l'on a achevé de les extraire en épuisant trois fois avec de l'éther la solution aqueuse qui retient les acides solubles.

Acides solubles ou peu solubles. — La solution éthérée a été lavée deux fois avec quelques centimètres cubes d'eau, puis distillée. Il est resté comme résidu une petite quantité d'acides huileux ayant une odeur analogue à celle de l'acide valérique qui, dessséchés dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, puis mis à la glacière, se sont concrétés en une masse de cristaux indistincts.

Ces acides ont été dissous dans l'eau chaude et saturés par l'eau de baryte en présence de phtaléine du phénol. La solution, évaporée à faible volume, a fourni par refroidissement des sphérules formés de petites aiguilles cristallines. On les a isolés et desséchés à 100°. Le dosage de la baryte dans ce sel a fourni les résultats suivants : 0gr,9022 de sel sec ont fourni 0gr,5463 de sulfate de baryte.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^7H^{11}O^2)^2Ba$.
Ba 0/0	35.60	35.03

Ces résultats montraient que le sel analysé était très vraisemblablement l'hexahydrobenzoate de baryte. J'ai pu, d'ailleurs, isoler l'acide hexahydrobenzoïque de la manière suivante. La solution acide, séparée du sulfate de baryte, a été alcalinisée par le carbonate de soude, puis évaporée à un faible volume. Elle a été alors acidifiée par l'acide sulfurique, puis agitée à deux reprises avec de l'éther, qui a dissous l'acide huileux précipité. La solution éthérée, lavée avec un peu d'eau, desséchée sur le sulfate de soude anhydre, a été distillée et le résidu huileux a été conservé dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Il a donné une masse cristalline qui, essorée sur le dégourdi de porcelaine, a fourni des cristaux fondant à 27-28°. Or, l'acide hexahydrobenzoïque fond à 30°,5-31°.

Acides solubles. — La solution, renfermant les acides solubles, contenait aussi de l'acide sulfurique. Elle a été additionnée d'un excès d'eau de baryte; on a précipité cet excès d'alcali par l'acide carbonique, portant la liqueur à l'ébullition et filtrant pour séparer le sulfate et le carbonate de baryte précipités.

La liqueur donne la réaction des acétates. Additionnée de perchlorure de fer, elle se colore en rouge et donne un précipité ocreux à l'ébullition. D'autre part, elle ne réduit pas le nitrate d'argent. Enfin, l'analyse du sel de baryte obtenu par évaporation de la liqueur l'identifie avec l'acétate de baryte.

0gr,5323 de sel sec ont donné sulfate de baryte 0gr,4634.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^2H^3O^2)^2Ba$.
Ba 0/0	51.20	51.73

L'oxydation de la cyclohexylacétone par le mélange chromique a donc donné surtout les acides acétique et hexahydrobenzoïque,

ce qui fixe sa constitution. Ces deux acides se sont formés dans la réaction :

$$C^6H^{11}\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 + 3O = C^6H^{11}\text{-}CO^2H + CH^3\text{-}CO^2H$$

La formule de constitution de l'alcool cyclohexylisopropylique $C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}CHOH^7CH^3$ est établie par là même.

N° 11. — Condensation, sous l'action de la potasse, du cyclohexanol avec l'alcool butylique secondaire; synthèse du cyclohexyl-4-butanol-3; par **M. Marcel GUERBET.**

(14.12.1917)

J'ai montré récemment (1) que le cyclohexanol $C^6H^{11}\text{-}OH$, chauffé vers 200° en présence de potasse caustique avec l'alcool isopropylique $CH^3\text{-}CHOH\text{-}CH^3$, se condense avec lui pour donner l'alcool cyclohexylisopropylique $C^6H^{11}\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^3$, je viens montrer aujourd'hui que, dans les mêmes conditions, le cyclohexanol se condense avec l'alcool butylique secondaire $CH^3\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CH^3$ en donnant le cyclohexyl-4-butanol-3 encore inconnu $C^6H^{11}\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CH^3$.

Comme mes expériences antérieures permettaient de le prévoir (2), l'enchaînement des deux molécules d'alcools se fait aux dépens de l'oxhydryle du cyclohexanol ; mais, la question se posait de savoir en quel point de la molécule de l'alcool butylique secondaire se fixait le reste cyclohexyle. Nous allons voir que cet enchaînement se réalise par celui des deux carbones, voisins du groupement fractionnel, auquel est attaché le plus d'hydrogène.

La réaction peut être formulée de la manière suivante :

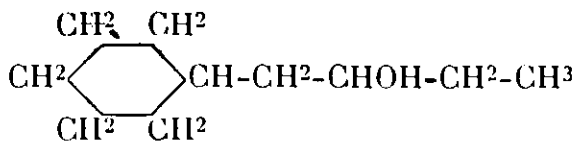
$$\underset{\text{Cyclohexanol.}}{C^6H^{11}\text{-}OH} + \underset{\text{Alc. butylique secondaire.}}{CH^3\text{-}CHOH\text{-}CH^3\text{-}CH^3} = \underset{\text{Cyclohexyl-4-butanol-3.}}{C^6H^{11}\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CH^3} + H^2O$$

Cette expérience achève de démontrer que, dans ces réactions de condensation, le cyclohexanol se comporte exactement comme le ferait un alcool secondaire de la série grasse de même richesse en carbone.

Le cyclohexyl-4-butanol-3, formé dans cette réaction est un isomère du cyclohexyl-4-butanol-2 obtenu par M. Vavon en hydrogénant la benzylidène-acétone (3).

(1) Voir le mémoire précédent.
(2) *Ibid.* (4), t. 7, p. 208 et 628 (1910).
(3) *C. R.*, t. 154, p. 1705 (1912).

CYCLOHEXYL-4-BUTANOL-3 :



Pour obtenir cet alcool, on prépare une série de tubes scellés renfermant chacun 8 gr. de cyclohexanol, 5 gr. d'alcool butylique secondaire, 5 gr. de potasse caustique préalablement déshydratée par fusion et on les chauffe 24 h. à 210-220°. Le produit de la réaction est traité comme il a été dit pour la préparation de l'alcool cyclohexylisopropylique et l'on purifie le cyclohexylbutanol par une série de distillations fractionnées, d'abord sous pression normale, puis sous pression réduite.

Le cyclohexyl-4-butanol-3 est un liquide incolore d'odeur faible, mais agréable. Il bout à 126-127° à la pression de 31 mm. Sa densité est à 0° 0,946 et à 19° 0,932.

Il répond à la formule $C^{10}H^{20}O$.

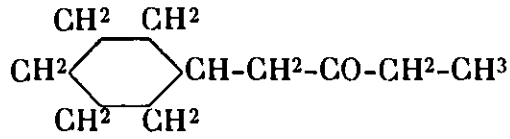
Analyse. — 0gr,2654 de matière ont donné CO^2 0gr,7459 ; H^2O 0gr,3124 ; soit en centièmes : trouvé C 76,65 ; H 13,08 ; calculé pour $C^{10}H^{20}O$; C 76,91 ; H 12,82.

L'*éther acétique du cyclohexyl-4-butanol-3* $C^{10}H^{19}$-$C^2H^3O^2$ a été obtenu en faisant bouillir à reflux durant 2 h., poids égaux de cyclohexylbutanol et d'anhydride acétique. Après destruction de l'anhydride en excès et dessiccation, l'éther a été distillé.

C'est un liquide incolore, bouillant à 131-132° sous 31 mm. de pression. Il répond à la formule $C^{10}H^{19}.C^2H^3O^2$, comme le montre la détermination de la quantité de potasse nécessaire à sa saponification : 1gr,325 de cet éther ont été mis à bouillir à reflux avec 20 cc. de solution alcoolique de potasse à 4gr,55 pour 100 cc., soit avec 0gr,910 de KOH. Après saponification, il a été retrouvé 0gr,539 de KOH. Poids moléculaire de l'éther acétique : trouvé 200, calculé pour $C^{10}H^{19}C^2H^3O^2$ 198.

Le *phényluréthane du cyclohexyl-4-butanol-3* a été préparé en mélangeant molécules égales d'isocyanate de phényle et de cyclohexylbutanol et laissant réagir à la température ordinaire. Le mélange s'est pris bientôt en une masse cristalline. Purifié par cristallisation dans l'alcool à 90°, le phényluréthane se présente en petites aiguilles prismatiques incolores. Il fond à 76°.

CYCLOHEXYL-4-BUTANONE-3 :



L'oxydation ménagée du cyclohexylbutanol par le mélange chromique conduit à l'acétone correspondante.

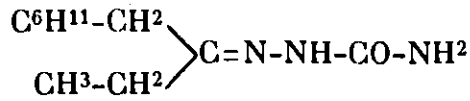
Pour la préparer, on prend 18 gr. de cyclohexylbutanol, 10 gr. de bichromate de potasse et 13 gr. d'acide sulfurique. On fait dissoudre la moitié du bichromate dans 50 cc. d'eau et l'on ajoute le cyclohexylbutanol. D'autre part, on fait dissoudre l'autre moitié du bichromate dans 50 cc. d'eau et l'on ajoute l'acide sulfurique. Puis, on verse peu à peu, en agitant, cette seconde solution dans la première. On essaie de temps en temps si tout l'acide chromique a été transformé en sel de chrome en précipitant quelques gouttes de solution par un excès d'ammoniaque à l'ébullition, filtrant et recherchant l'acide chromique par le nitrate d'argent. Après 48 h. d'agitation à froid, il y a encore un peu d'acide chromique, que l'on achève d'utiliser pour l'oxydation en chauffant quelques instants le mélange au bain-marie. On décante l'acétone formée, on la lave avec une solution de carbonate de soude, puis avec de l'eau, pour la priver des acides qu'elle peut renfermer, et, la solution alcaline, acidulée par l'acide sulfurique, est jointe à la solution aqueuse déjà séparée. Leur mélange est mis de côté pour en isoler, comme il sera dit plus loin, les acides qu'il renferme et qui résultent de l'oxydation de l'acétone d'abord formée.

L'acétone est alors desséchée sur le chlorure de calcium et distillée. Elle passe entièrement entre 218 et 223°. Une nouvelle rectification la donne pure. Elle bout à 220-222° à la pression de 758 mm. et à 123-124° à la pression de 31 mm.

Elle est liquide, incolore, d'odeur agréable. Sa densité à 0° est 0,917.

Elle ne donne pas de combinaison cristalline avec le bisulfite de soude.

Semicarbazone de la cyclohexyl-4-butanone-3 :



Pour préparer cette semicarbazone, on dissout 1gr,30 (1 mol.) d'acétate de sodium cristallisé dans le moins possible d'alcool à

95°; on ajoute 1gr,35 (1 mol.) de cyclohexylbutanone; d'autre part, on dissout 1 gr. (1 mol.) de chlorhydrate de semicarbazide dans quelques gouttes d'eau et l'on ajoute cette solution à la première. Il se produit un louche que l'addition de quelques gouttes d'alcool suffit à faire disparaître. Après 24 h. de contact à froid, on voit déjà se séparer des cristaux dont la quantité augmente peu à peu. Après 8 jours, on sépare les cristaux formés et on les purifie par cristallisation dans l'alcool méthylique. Ils se présentent alors en aiguilles prismatiques incolores groupées en faisceaux.

Cette semicarbazone fond à 145-146°. Insoluble dans l'eau, elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool éthylique que dans l'alcool méthylique.

Elle répond à la formule $C^{11}H^{21}N^3O$ comme le montre le dosage de l'azote : matière employée 0gr,2123; volume de l'azote recueilli 38 cc.; hauteur barométrique corrigée 746 mm.; température de la cuve à eau 17°. Soit en centièmes : N trouvé 20,3 ; calculé pour $C^{11}H^{21}N^3O$ 19,9.

Constitution de la cyclohexylbutanone. — Pour connaître la constitution de la cyclohexylbutanone obtenue, on l'a oxydée par le mélange chromique.

Dans un ballon, disposé à reflux, on a mis : cyclohexylbutanone 3gr,30, bichromate de potasse 6gr,30, acide sulfurique 9 gr., eau 100 cc. et l'on a chauffé le mélange au bain-marie en l'agitant constamment jusqu'à ce que la totalité de l'acide chromique ait été transformée en sel de chrome. Il a fallu pour cela 13 h. de chauffe. Au produit de la réaction, on a ajouté la solution aqueuse provenant de la préparation, décrite plus haut, de la cyclohexylbutanone. Pour isoler les produits de l'oxydation, on a précipité le chrome en faisant bouillir la solution avec un excès de carbonate de soude; puis on a évaporé à faible volume la solution alcaline séparée du précipité et l'on a mis les acides en liberté par l'addition d'acide sulfurique. On a dissous dans un peu d'éther, puis isolé par décantation les acides insolubles dans l'eau. Après évaporation de l'éther, ils ont formé un liquide huileux dont l'odeur, faible, rappelait celle de l'acide valérianique et qu'il n'a pas été possible de faire cristalliser. On a dès lors transformé cet acide en son sel de baryte, dont l'analyse a montré qu'il possédait une teneur en baryum très voisine de celle que donnerait le cyclohexylacétate de baryte.

Analyse. — 0gr,8512 de sel de baryte ont donné 0gr,5169 de sulfate de baryte; soit en centièmes : Ba trouvé 33,10; calculé pour $(C^nH^{13}O^2)^2Ba$ 32,70.

Pour déterminer la nature des acides solubles produits dans l'oxydation de la cyclohexylbutanone, on a employé la méthode de Liebig. Après avoir achevé d'enlever l'acide cyclohexylacétique avec un peu d'éther, on a distillé la solution des acides solubles, en les entraînant par la vapeur d'eau, tant que le distillat passe acide. Celui-ci est alors partagé en deux parties égales. L'une d'elles est neutralisée par la potasse caustique, puis mélangée à l'autre partie et l'on distille de nouveau à la vapeur tant que le distillat passe acide. On obtient ainsi une première fraction (1). En acidulant par un excès d'acide sulfurique le résidu de la distillation, et distillant de nouveau dans la vapeur la totalité des acides volatils, on obtient une deuxième fraction (2). Les acides de chacune de ces fractions sont transformés en sels de baryte dont on détermine la teneur en baryum. Puis, les deux fractions (1) et (2) sont, à leur tour, fractionnées de même et l'on prépare, puis on analyse les sels de baryte 1_a, 1_b, 2_a, 2_b. Les teneurs en baryum trouvées montrent que les acides solubles consistent surtout en acide acétique avec un peu d'acide propionique.

Poids de baryum trouvés dans 100 grammes de sel :

1.....	49.15	1_a.....	47.8	propionate....	48.51
		1_b.....	51.3		
2.....	52.25	2_a.....	50,9	acétate.....	53.73
		2_b.....	53,2		

L'oxydation de la cyclohexylbutanone par le mélange chromique a donc donné surtout les acides acétique et cyclohexylacétique, qui se sont formés dans la réaction :

$$C^6H^{11}\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^3 + 3O = C^6H^{11}\text{-}CH^2\text{-}CO^2H + CH^3\text{-}CO^2H$$

La constitution de cette acétone et celle du cyclohexylbutanol correspondant se trouvent par là même établies.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Transformations moléculaires des précipités; A. VILLIERS (*Ann. de Chim.*, t. **5**, p. 109-158; 3 et 4.1916). — Quand un corps se ppte, il existe à l'état protomorphique et n'acquiert ses prop.

définitives qu'après plusieurs transf., condensation, cristall., déshydratation partielle, etc... Les tranf. par condensation sont d'autant plus rapides que **T** est plus élevée, et se produisent immédiatement à partir de **T** = **T** de transf. Il faut tenir compte de la comp. du milieu et de ses variations. La dilution et l'alcalinité des liqueurs retardent la transf. et l'action du froid la facilite Etude de ZnS, NiS, CoS, MnS, etc... Applications analytiques (séparation de Ni et Co) et industrielles (teinture à l'aniline et $Cr^2O^7K^2$ donnant différents tons suivant T). R. FABRE.

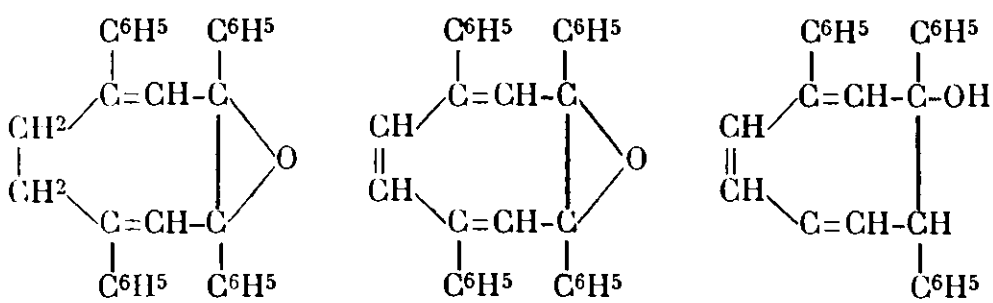
Les gaz rares des grisous; **Ch. MOUREU** et **A. LEPAPE** (*Ann. de Chim.*, t. **3**, p. 137-168; 9 et 10.1915. — t. **5**, p. 5-52, 1 et 2.1916 — p. 225-258; 5 et 6.1916). — Exposé de recherches permettant de conclure à l'analogie de composition de N brut des grisous et des mélanges riches en gaz combustibles, d'une part, et de celui des gaz thermaux, d'autre part. Hypothèse de leur communauté d'origine. R. FABRE.

Action du cyanogène et de ses halogénures sur les organomagnésiens mixtes. Nouvelles méthodes de synthèse des nitriles et de cétones. Nouvelle méthode d'introduction d'un halogène dans une molécule organique (I); **V. GRIGNARD, E. BELLET** et **Ch. COURTOT** (*Ann. de Chim.*, t. **3**, p. 28-58; 7 et 8.1915). — (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 42 et 839; t. **13**, p. 143 et 782; t. **15**, p. 310 et 476).

Recherche sur la constitution des éthers phosphoriques de la glycérine; **O. BAILLY** (*Ann. de Chim.*, t. **6**, p. 96-154; 7 et 8.1916; p. 215-278; 9 et 10.1916). — Quand on traite, à 175° sous P réduite, 1 mol. de PO^4NaH^2 par 2 mol. de glycérine, on peut séparer le produit de l'éthérification en un sel crist. et une partie incristallisable. La diagnose des dér. α et β-glycérophosphoriques est basée sur l'action du Br qui transf. les dér. α en ac. dioxyacétone-phosphorique. Celui-ci, traité suivant la technique de Denigès, en milieu SO^4H^2 par certains phénols (codéine, résorcine, etc.) donne des colorations caractéristiques. L'auteur démontre par ce proc., que le sel crist. est du β-glycérophosphate de Na, alors que la liqueur incristallisable contient un mélange de dér. α et de (α.β)-glycérodiphosphate de soude. Par action d'une sol. aq. de MnO^4K, diluée et froide, sur l'allylphosphate de Na, il y a form. uniquement de dér. α : $PO^4Na^2CH^2\text{-}CH = CH^2 + O + H^2O = PO^4Na^2CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2OH$. Le comp. obtenu a été

identifié avec celui prép. par la méthode de King et Pyman, par action de PO^4Na^3 sur CH^2Cl-$CHOH$-CH^2OH. L'auteur a prép. les glycérophosphates alcalins et alcalino-terreux. *Sel de Na* : 1° *dér.* α, crist., anhydre, très sol. H^2O; 2° *dér.* β, crist. à 5 H^2O, sol. à 27 0/0 H^2O à 17°; *sel de K* : 1° *dér.* α, crist. anhydre, très sol. H^2O; 2° *dér.* β, crist. à 2 H^2O, très sol. H^2O. *Sel de Sr* : 1° *dér.* α crist., anhydre, sol. à 1,7 0/0 H^2O à 16°; 2° *dér.* β, crist. à 2 H^2O, sol. à 2,3 0/0 H^2O à 17°. Quant aux *sels de Ca* et *de Ba*, leurs constantes varient suivant le proc. de prép. L'hydrolyse partielle des lécithines du cerveau et de l'œuf a fourni, comme ac. glycérophosphorique, un mélange des dér. α et β. (Voir *Bull.* (4), t. **17**, p. 325.) — L'action de la glycérine sur PO^4H^3, molécule à molécule (voir *Bull.* (3), t. **33**, p. 1219, 1314) et sur $PO^4NH^4H^2$ dans les mêmes proport. (voir Brevet français, n° 447776; 1911) fournit un mélange de dér. α et β, où α prédomine. L'application de la loi d'action de masse à l'hydrolyse des acides α et β fournit des constantes d'hydrolyse sensiblement égales dans les 2 cas. $K_\alpha = 0,0058$ et $K_\beta = 0,0061$. Les glycérophosphates, en tant qu'électrolytes se comportent anormalement, mais plusieurs déterminations cryoscopiques à diff. conc. permettent de déduire la masse moléculaire de la courbe obtenue, comme l'auteur l'a effectué pour le β-glycérophosphate de Na cristallisé. R. FABRE.

Recherche sur la constitution de la dypnopinacone et de ses dérivés; **M. DELACRE** (*Ann. de Chim.*, t. **5**, p. 158-194; 3 et 4.1916). — Les 2 dypnopinacolines (I), l'*albo* et la *lutéo-dypnopinacolines*, en sol. dans CS^2 et traitées à reflux par Br, donnent les 2 déshydro-dypnopinacolines (II) : 1° la *déshydro-al-dypnopinacoline*, aig. blanches, F. = 177°, sol. alc. bouill., déc. par la chaleur, réduite par amalgame de Na en alcool corresp. (III); 2° la



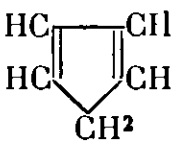
(I). (II). (III).

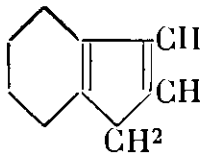
déshydro-lut-dypnopinacoline (voir *Bull. Acad. Belg.* (3), t. **22**, p. 497; 1891), moins sol. alc. bt, dist. sans déc., inattaquée par amalgame de Na. *Alcool déshydro-al-pinacolique*, prép. par action

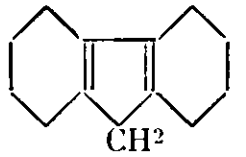
d'amalgame de Na sur isomère albo, crist. transparents F. = 185°; déshydraté par CH^3CO^2H et CH^3COCl en *al-dypnopinacolène α et β*. HBr acétique agit sur les 2 pinacolines isomères en les hydrogénant en dér. probablement alcool : $C^{32}H^{26}O$. Par action de Br sur les pinacolines, on obtient des bromures différents. Alors que le premier n'est pas attaqué par KOH alc. et que l'autre l'est difficilement, on peut débromurer le lutéo par ébullition avec l'alcool, tandis que l'albo subit simplement une isomérisation.

R. FABRE.

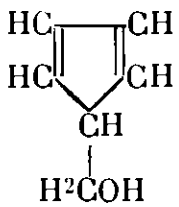
Etude dans la série du fulvène; Ch. COURTOT (*Ann. de Chim.*, t. **3**, p. 58-136; 7 et 8.1915; p. 168-225; 9 et 10.1915; t. **5**, p. 58-108; 1 et 2.1916; p. 194-224; 3 et 4.1916). — Dans le cyclopentadiène (I), l'indène (II) et le fluorène (III), le groupe CH^2 a

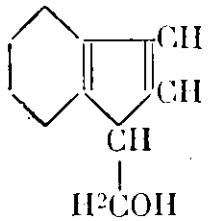
(I) 

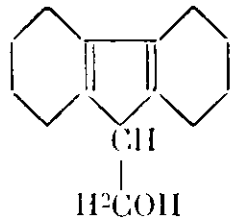
(II) 

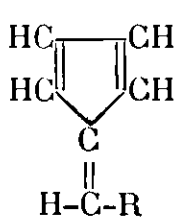
(III) 

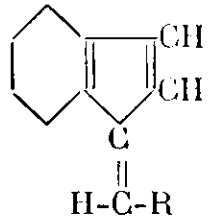
une aptitude réactionnelle suffisante pour donner les organomagnésiens corresp. (voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 42, 88 et 827). Par action des aldéhydes et des cétones, ces dér. conduisent à des carbinols : *fulvanols* (I), *benzofulvanols* (II) et *dibenzofulvanols* (III), incolores et donnant spontanément par déshydratation les *fulvènes* (IV), *benzofulvènes* (V) et *dibenzofulvènes* (VI) (voir

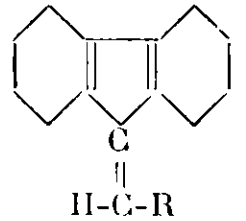
(I) 

(II) 

(III) 

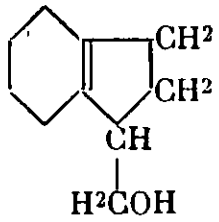
(IV) 

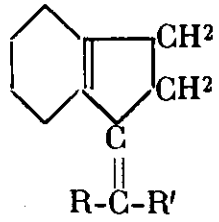
(V) 

(VI) 

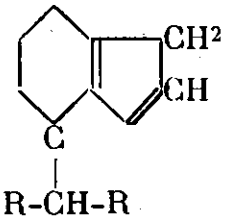
Bull. (4), t. **15**, p. 530; t. **17**, p. 7 et 383). Leur hydrogénation en présence du noir de Pt fournit les *dihydrobenzofulvanols* (VII) se

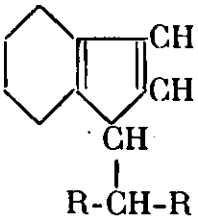
déshydratant en *dibydrobenzofulvènes* (VIII). La méthode magné-

(VII) 

(VIII) 

sienne permet la synthèse possible de tous les types de benzofulvènes tandis que la méthode de Thiele, en partant des dér. sodés, ne conduit pas aux fulvènes disubstitués. L'hydrogénation de ces comp. par l'amalgame d'Al, donne, par add. de 2 H, les indènes γ-substitués ou *isobenzofulvanes* (I) isomères des dér. α-substitués de Thiele, les *benzofulvanes* (II) (voir *Bull.* (4), t. **17**,

(I) 

(II) 

p. 383). La double liaison indénique n'est donc pas en oscillation, comme l'admet Thiele, mais se déplace sous l'action de KOH. De l'examen des hydrocarbures colorés, l'auteur déduit les relations entre leur couleur et leur constitution; 1° L'accumulation des doubles liaisons en positions conjuguées, amène la coloration; 2° La molécule est d'autant plus colorée que le nombre des conjugaisons ou que la densité des doubles liaisons est plus grand, et que la molécule renferme des doubles liaisons à caractère éthylénique. — Dans cet exposé récapitulatif, l'auteur indique les corps nouveaux suivants : 1° *Fulvanols.* — *Benzofulvanol*, liq. visqueux incol. $Eb_{10} = 134\text{-}135°$. *Méthylbenzofulvanol*, incol. $Eb_{12} = 133\text{-}134°$, F. 59°. *Ethylbenzofulvanol*, incol. $Eb_{15} = 147\text{-}148°$. *Phénylbenzofulvanol*, huile jaune $Eb_{10} = 199\text{-}200°$. *Paraméthoxyphénylbenzofulvanol*, prismes incol. F. 124°. *Méthylène-dioxy(3.4)-phénylbenzofulvanol*, crist. incol. F. 88-89°. *Orthohydroxyphénylbenzofulvanol*, crist. incol. F. 128°. *Diméthylbenzofulvanol*, liq. incol. $Eb_8 = 124\text{-}126°$, $d_4^{25} = 1{,}0462$, $n_D^{25} = 1{,}56339$, en sol. C^6H^6, et son isomère solide, prismes incol. F. 82°, $n_D^{25} = 1{,}50343$, se transf. en dér. précédent par KOH. *Diéthylbenzofulvanol*, liq. visqueux, légèrement jaune verdâtre, $Eb_{14} = 154\text{-}156°$. *Méthylphénylbenzofulvanol*, huile jaune $Eb_8 = 187\text{-}189°$. *Ethylphénylbenzofulvanol*, prismes incol. F. 64-65°. *Diphénylbenzofulvanol*,

crist. tab. incol. F. 131-132°. *Diphénylènebenzofulvanol*, crist. incol. F. 151°. *Ether oxyde méthylique du diphénylènebenzofulvanol*, aig. incol. F. 116°. — 2° *Dibenzofulvanols*. — *Méthyldibenzofulvanol*, incol. F. 102-103°. *Orthohydroxyphényldibenzofulvanol*, aig. incol. F. 147°. *Diméthyldibenzofulvanol*, prismes F. 103°. *Diphényldibenzofulvanol*, aig. incol. F. 216-217°. *Diphénylènedibenzofulvanol*, prismes roses F. 195-196°. — 3° *Benzofulvènes*. — *Méthylbenzofulvène*, liq. jaune $Eb_{17} = 119$-121°. *Ethylbenzofulvène*, liq. jaune $Eb_{20} = 140$ 141°. *Méthylènedioxy-3.4-phénylbenzofulvène*, crist. jaune orangé F. 113-114°. *Parahydroxyphénylbenzofulvène*, aig. jaune vert F. 138-139°. *Paradiméthylaminophénylbenzofulvène*, crist. jaune orangé F. 163°. *Diméthylbenzofulvène*, huile jaune d'or $Eb_8 = 129$-130°. *Diéthylbenzofulvène*, liq. jaune clair $Eb_{15} = 140$-142°. *Méthylphénylbenzofulvène*, crist. jaune F. 70°. *Diphénylbenzofulvène*, aig. jaune orangé F. 111-112°. *Paratétraméthyldiaminodiphénylbenzofulvène*, crist. rouge brique F. 185°. — 4° *Dibenzofulvènes*. — *Diméthyldibenzofulvène*, aig. incol. F. 89°. *Tétraméthyldiparaminodiphényldibenzofulvène*, crist. jaune F. 215-217°. — 5° *Dihydrobenzofulvanols* et *dihydrobenzofulvènes*. — *Dihydrobenzofulvanol*, liq. incol. $Eb_{13} = 134°$. *Dihydrobenzofulvène*, liq. incol. $Eb_{17} = 91$-93°. *Méthyldihydrobenzofulvanol*, crist. F. 45-46°. *Méthyldihydrobenzofulvène*, liq. fluide $Eb_{17} = 103$-105°. *Ethyldihydrobenzofulvanol*, aig. F. 65-66°. *Ethyldihydrobenzofulvène*, liq. incol. $Eb_{17} = 113$-115°. *Diméthyldihydrobenzofulvanol*, $Eb_{13} = 133$-135. *Diméthyldihydrobenzofulvène*, liq. incol. $Eb_{17} =$ 133-135°. *Diéthyldihydrobenzofulvène*, huile incol. $Eb_{15} = 136$-138°. *Phényldihydrobenzofulvanol*, tablettes blanches F. 65°. *Paraméthoxyphényldihydrobenzofulvanol*, aig. soyeuses incol. F. 84°. *Paraméthoxyphényldihydrobenzofulvène*, paillettes incol. F. 99-100°. — 6° *Benzofulvanes*. — *Diphénylbenzofulvane*, crist. F. 160-161°. γ-*Benzhydrylphénylbenzofulvane*, aig. jaune d'or F. 130°. *Diméthyldihydrobenzofulvane*, liq. incol. $Eb_{17} = 98$-100°. *Paraméthoxyphényldihydrobenzofulvane*, aig. incol. F. 46-47°. *Diphényldihydrobenzofulvane*, paillettes incol. F. 85-86°. — 7° *Dérivés bromés*. — *Diphényldibromobenzofulvanol*, prismes incol. F. 119°. *Diphényldibromobenzofulvène*, crist. incol. F. 142°. *Paraméthoxyphénylbenzofulvène dibromé*, prismes jaunâtres F. 128-130° (déc.). *Diphénylbenzofulvène dibromé*, prismes jaunes F. 96° (déc.). *Dibromure de diphényldihydrobenzofulvène*, crist. incol. F. 115-116° (déc.). R. FABRE.

Sur les combinaisons bisulfitiques des colorants azoïques; N. N. WOROSTSTZOW (*Ann. de Chim.*, t. **6**, p. 381-405; 11 et 12.1916). — L'auteur a précédemment (*Journ. Soc. chim. Russe*, 1911, p. 771) indiqué les faits suivants : 1° Les comb. bisulfitiques des azoïques ne s'obtiennent qu'à partir des corps ayant le constituant azo fixé sur le naphtalène; 2° Ces comb. sont identiques pour les col. azonaphtoliques et azonaphtylaminiques, si l'auxochrome est dans une position correspondante; 3° Les comb. bisulfitiques des azonaphtylamines donnent par saponification non pas les col. dont elles dérivent, mais les azonaphtols ayant l'auxochrome dans la même position. La réaction des col. azoïques avec SO^3NaH est une réaction d'addition au groupe carbonyle, avec éthérification partielle du groupe quinolique. Les comb. obtenues sont des éthers hydrazoquinoliques de SO^3H^2, et non pas des ac. hydrazo-N-sulfoniques, et leur stabilité prouve bien leur différence de constitution avec les prod. d'addition des hydracides et des azoïques.

R. FABRE.

Sur les dioxytriazines. Synthèse de dérivés alcoylés en (4) de la semicarbazide; J. BOUGAULT (*Ann. de Chim.*, t. **5**, p. 317-345, 5 et 6.1916). — Voir *Bull.* (4), t. **17**, p. 197, 201, 262, 384).

Origine et distribution de l'urée dans la nature. Application de nouvelles méthodes d'analyse de l'urée, basées sur l'emploi du xanthydrol; R. FOSSE (*Ann. de Chim.*, t. **6**, p. 13-96; 7 et 8.1916; p. 155-215; 9 et 10.1916). — L'emploi du xanthydrol permet de déceler et de doser des doses très faibles d'urée (voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 984, 988; t. **13**, p. 509, 574, 733, 1027, 1029; t. **15**, p. 304; t. **17**, p. 141, 146, 147, 263, 400). Dans un exposé général de ses travaux sur ce sujet, l'auteur démontre que l'uréification se manifeste, avec plus ou moins d'importance, chez tous les animaux supérieurs ou d'organisation rudimentaire, et chez les végétaux, pendant la germination de la graine ou des spores. Les trois classes de matériaux carbonés des êtres vivants, protéïques, hydrocarbonés et gras peuvent fournir de l'urée par oxydation permanganique, en présence de NH^3 pour les 2 derniers groupes. Le mécanisme de form. de l'urée apparaît donc comme une réaction exothermique et aérobie de combustion des principes naturels. Excrétée par l'animal, la carbamide est absorbée par le végétal grâce à l'uréase que contiennent les plantes.

R. FABRE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 11 JANVIER 1918.

Présidence de M. POULENC, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre non résidant :

M. VALLE MIRANDA, docteur de l'Université de Paris, pharmacien de l'Université de Rio-de-Janeiro, 155, rua dos Wanzelleres, à Porto (Portugal).

Est proposé pour être membre résidant :

M. Paul FLEURY, pharmacien des asiles de la Seine, École de pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, présenté par MM. Grimbert et Delépine.

La Société a reçu le premier numéro de « Chimie et Industrie », organe de la Société de Chimie industrielle.

Elle a reçu également avis de l'ouverture prochaine du Congrès du Génie civil.

Le Comité de la Foire de Lyon a envoyé le communiqué suivant :

La question de l'utilisation industrielle de l'alcool.

La Foire de Lyon crée, pour être distribués en 1918, des prix destinés à récompenser les adhérents qui auront exposé les meilleurs appareils nouveaux pour l'utilisation industrielle de l'alcool : éclairage, chauffage, moteurs.

Ces prix, dont le montant pourra s'élever à vingt mille francs, seront distribués en totalité ou par fractions suivant le mérite des inventeurs, par un jury composé d'industriels et de savants.

L'étude de ce jury portera aussi sur les moyens de dénaturer

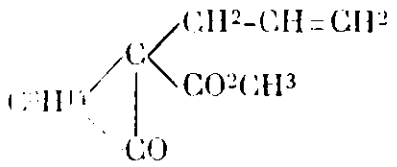
l'alcool par les meilleurs procédés soit en ce qui concerne les prix de revient, soit en ce qui concerne les inconvénients de combustion (mauvaise odeur, insécurité).

M. le Président informe la Société que plusieurs de nos collègues ont élé l'objet de promotions, au titre militaire, dans l'Ordre de la Légion d'honneur :

MM. Moureu et Marqueyrol ont été promus officiers.
MM. Urbain, Seyewetz, Goris ont été nommés chevaliers.
M. le Président leur adresse les félicitations de la Société.

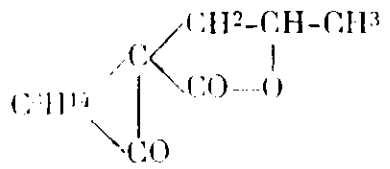
Sur les allylcamphocarbonates de méthyle.

M. Haller communique les premiers résultats d'un travail sur l'allylcamphocarbonate de méthyle liquide :

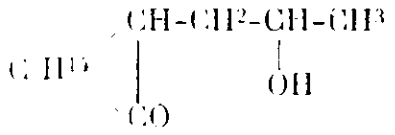


L'action du méthylate de Na et de l'iodure d'allyle sur le camphocarbonate de méthyle donne naissance à deux composés isomères; l'un, cristallisé, déjà signalé par Brühl, l'autre liquide.

Sous l'action de SO^4H^2 concentré, ces deux corps donnent naissance à deux lactones isomères :



lesquelles, par la potasse alcoolique, à froid et en quantité théorique, fournissent les sels de deux oxyacides. Mais, tandis que le sel originaire de l'allylcamphocarbonate liquide redonne la lactone initiale sous l'action d'un acide, l'autre sel donne dans les mêmes conditions l'acide-alcool correspondant qui se décompose par la fusion en perdant CO^2 et donnant l'alcool :



Ce même alcool se produit à partir des 2 lactones quand on traite celles-ci par KOH alcoolique en excès, à chaud.

SÉANCE DU VENDREDI 25 JANVIER 1918.

Présidence de M. C. POULENC, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résidant :

M. Paul FLEURY, pharmacien des asiles de la Seine, Ecole de pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris.

Est proposé pour être membre résidant :

M. SCHMUTZ, ingénieur-chimiste E. P. C., chimiste au laboratoire municipal, 14, rue Pestalozzi, Paris (5e), présenté par MM. KLING et FLORENTIN.

Un pli cacheté (n° 221) a été déposé à la date du 21 janvier 1918 par M. André MEYER.

Un pli cacheté (n° 222) a été déposé à la date du 25 janvier 1918 par M. MARQUEYROL.

En raison des récentes publications de Kelber, Busch et Stove, M. Pierre BRETEAU expose sommairement, pour prendre date, *une méthode de déchloruration catalytique des composés organiques chlorés.*

Comme agents catalytiques, il emploie les métaux précieux divisés et plus spécialement le noir de palladium. La déchloruration est obtenue par agitation du composé chloré et du catalyseur en atmosphère d'hydrogène ou par passage des vapeurs du composé chloré et de l'hydrogène sur le catalyseur. Il montre que le choix du catalyseur, celui du dissolvant et celui de la température ne sont pas indifférents pour obtenir une déchloruration partielle ou totale dans le cas de composés polychlorés ou dans le cas de composés non saturés, de composés aldéhydiques, cétoniques, etc. Les recherches poursuivies depuis novembre 1912 ont été interrompues en août 1914 et n'ont pu être encore reprises.

M. FOURNEAU communique les résultats d'une petite étude sur les *membranes lipoïdes artificielles,* à laquelle a collaboré M. Vulquin et qu'on peut ainsi résumer :

1° Les sels ne dialysent pas à travers des membranes de collodion riciné à plus de 2 0/0 ;

2° L'addition de lécithine rend le collodion riciné perméable aux sels, même quand la teneur en huile de ricin dépasse 2.5 0/0 et atteint 3 0/0 ;

3° La cholestérine n'a pas d'influence sur la perméabilité des membranes lipo-lécithinées ;

4° Si les sels minéraux ne dialysent pas au travers des membranes ricinées à 3 0/0, plusieurs substances organiques dialysent, en particulier les *hypnotiques* (acide diéthyl-barbiturique, trional, sulfonal, bédonal, aponal, bromural, etc.) les *anesthésiques locaux* (cocaïne, stovaïne, alypine) sous forme de bicarbonates (mais non sous forme de sels avec les acides forts).

Parmi les alcaloïdes essayés sous forme de bicarbonate, seule la morphine dialyse d'une manière sensible.

5° Les autres médicaments essayés : urotropine, pipérazine, chlorhydrate de choline, antipyrine, etc. ne dialysent pas.

SÉANCE DU VENDREDI 8 FÉVRIER 1918.

Présidence de M. C. POULENC, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résidant :

M. SCHMÜTZ, ingénieur chimiste E. C. P., chimiste au Laboratoire municipal, 14, rue Pestalozzi, Paris (5e).

M. le Président annonce la mort de M. ISTRATI dans les termes suivants :

Messieurs,

J'ai le regret de vous faire part de la perte douloureuse que nous venons d'éprouver en la personne de M. le professeur ISTRATI, membre d'honneur de notre Société, qui vient de s'éteindre à l'Hôpital Pasteur.

Constantin ISTRATI était né à Roman (Roumanie), le 5 septembre 1850.

Après avoir pris à Bucarest son grade de Docteur en médecine en 1877, il fut nommé professeur de Chimie à l'Ecole supérieure de Pharmacie en 1880. Il vint ensuite en France préparer, au Laboratoire de Friedel, une thèse pour le doctorat ès sciences sur les éthylbenzines chlorées.

De retour en Roumanie il est successivement nommé professeur à la faculté des Sciences et à l'Ecole supérieure des Ponts et Chaussées.

Istrati a effectué des recherches de chimie organique ayant plus particulièrement pour objet la série aromatique. Il s'est occupé spécialement des dérivés halogénés du benzène et de l'éthylbenzène. Il obtint par l'action de l'acide sulfurique sur ces composés une série de matières colorantes qu'il désigna sous le nom de francéines en l'honneur de la France.

Il a notamment étudié les conditions d'obtention de ces dérivés halogénés et leurs produits de nitration et de sulfonation.

Istrati a découvert la présence dans le liège de deux composés, l'un auquel il conserva le nom de cérine donné par Chevreul en 1815 à un produit également extrait du liège, l'autre qu'il dénomma Friedeline en hommage à son maître Friedel.

Istrati fit partie du Congrès qui se réunit à Genève en 1892 pour élaborer un système de nomenclature en chimie organique. Cette question de la nomenclature chimique semble l'avoir beaucoup passionné.

Elle a fait l'objet du dernier mémoire qu'il ait donné à notre *Bulletin* en 1911.

Istrati s'est également consacré à l'Étude de quelques problèmes intéressant plus spécialement son pays tels que la composition du sel gemme et des pétroles roumains.

L'œuvre du professeur s'est manifestée par la publication de divers ouvrages didactiques :

Cours élémentaire de Chimie (prélace de Friedel), Chimie populaire, *Traité de Chimie organique*.

Le savant en Istrati se doublait d'un homme politique qui rendit les plus grands services à son pays. Plusieurs fois ministre : des Travaux publics, des Cultes, puis de l'Instruction publique, Istrati jouissait dans son pays d'une haute influence qui n'a pas sans doute été étrangère à l'orientation de la Roumanie vers la cause des alliés.

Les circonstances tragiques qui ont accompagné la dernière étape de la vie de ce grand patriote, fuyant devant l'invasion de son héroïque Patrie pour venir mourir sur le sol de cette France à laquelle il était si particulièrement attaché, nous rendent sa mémoire doublement chère et c'est avec un sentiment de profonde tristesse et d'ardente sympathie que j'adresse à celui qui fut notre collègue et l'ami de beaucoup d'entre nous un dernier et suprême adieu.

Action de l'acide bromhydrique sur la cinchonine et sur ses isomères. Mécanisme de la formation de certains isomères de la cinchonine et de leurs dérivés hydrohalogénés.

M. Léger a examiné comparativement l'action de HBr sur la cinchonine et sur ses isomères : cinchoniline, cinchonigine, apocinchonine.

Avec ces quatre bases, il y a production d'un seul et même composé : l'hydrobromocinchonine, donnant un bibromhydrate avec α_D variant de $+145°$ à $+149°,1$. Les deux dernières fournissent, en outre, une autre base hydrobromée : l'*hydrobromapocinchoniñe* dont le bibromhydrate a donné $\alpha_D = +127°,3$ dans le premier cas et $+128°,6$ dans le second.

En même temps qu'il se fixe sur la cinchonine et sur ses isomères, HBr produit des phénomènes d'isomérisation. La cinchonine ne se retrouve jamais dans les produits de la réaction effectuée avec les quatre bases, mais on y rencontre : la cinchoniline, la cinchonigine, l'apocinchonine, la δ-cinchonine et une base amorphe, isomère aussi de la cinchonine, la *cinchoniretine*.

Afin d'expliquer pourquoi la cinchonigine et l'apocinchonine, si différentes d'autre part, donnent la même base hydrobromée dont le bibromhydrate possède un α_D variant de $+127°,3$ à $+128°,6$. M. Léger admet que ces deux bases possèdent un même arrangement stérique, leur isomérie devant être attribuée à des différences de structure : l'une, l'apocinchonine, renfermant un OH; l'autre, la cinchonigine, devant être considérée comme l'éther-oxyde interne d'une oxydihydrocinchonine.

La même explication s'applique à la cinchonine comparée à la cinchoniline. On observe également ici un même arrangement stérique et une différence de structure. Cet arrangement stérique serait différent de celui qui existe dans l'apocinchonine et la cinchonigine, de telle sorte que les quatre bases qui nous occupent se rangent en deux groupes renfermant chacun deux bases et l'on peut dire que la cinchoniline est à la cinchonine ce que la cinchonigine est à l'apocinchonine.

L'identité des bibromhydrates à pouvoir rotatoire élevé s'explique en admettant la transformation partielle, sous l'influence de HBr, de la cinchonigine et de l'apocinchonine en cinchoniline et de celle-ci en hydrobromocinchonine, transformation déjà observée par divers auteurs sous l'influence de SO^4H^2.

Sur la transformation de la benzylamine en aldéhyde benzoïque.

M. Sommelet rappelle qu'il a déjà eu l'occasion de signaler (*Bull.* (4), t. **13**, p. **431** et **1085**; **1913**) que les sels quaternaires $C^6H^{12}N^4,RX$ (X = halogène) dérivés de l'hexaméthylène-tétramine se décomposent, à l'ébullition de leur solution aqueuse, en donnant l'aldéhyde correspondant au reste hydrocarboné R engagé dans la combinaison. C'est ainsi que le chlorobenzylate d'hexaméthylène-tétramine se transforme en aldéhyde benzoïque :

$$C^6H^{12}N^3.N\left\langle\begin{matrix}CH^2.C^6H^5\\Cl\end{matrix}\right. \rightarrow C^6H^5.CHO$$

Le chlorure de benzyle peut encore être transformé en aldéhyde correspondante sans qu'il soit nécessaire de le combiner d'abord à la base ; il suffit de le faire bouillir avec une solution alcoolique d'hexaméthylène-tétramine.

Cette dernière transformation conduirait à penser que la combinaison initiale du chlorure de benzyle et de l'hexaméthylène-tétramine n'est pas nécessaire et que, lors de la décomposition du chlorobenzylate, la première modification subie par ce sel est une dissociation comportant la mise en liberté du chlorure de benzyle. Mais une telle hypothèse est en désaccord avec les faits connus qui prouvent la stabilité des sels quaternaires d'hexaméthylène-tétramine et la solidité de la liaison qui rattache à N de la base le reste alcoylé : ces sels sont, en effet, hydrolysés par HCl concentré (Delépine) avec formation d'amines primaires $R.NH^2$, et ils donnent, sous l'action des alcalis (K. Hoch, D. R. P. 139394) des bases complexes où se conserve le reste R.N.

D'autre part, M. Sommelet a constaté que les trialcoylhexahydrotriazines se comportent vis-à-vis du chlorure de benzyle comme l'hexaméthylène-tétramine elle-même : or, celle-ci, si l'on admet pour elle la constitution proposée par Dudex et Scharff, possède une étroite parenté de constitution avec les premières. En fait, le chlorure de benzyle fournit avec la N-triméthylhexahydrotriazine, un chlorobenzylate, très hygroscopique, que l'eau décompose, à 100-110°, avec production d'aldéhyde benzoïque et la même aldéhyde prend naissance quand on chauffe un mélange de chlorure de benzyle et de la base en solution dans l'alcool à 80 0/0. De plus, le chlorobenzylate qui vient d'être signalé est hydrolysé

par l'eau, à froid, car sa solution aqueuse, traitée par $PtCl^4$, laisse déposer du chloroplatinate de méthylbenzylamine. Il suit de là que l'aldéhyde benzoïque ne provient pas d'une transformation propre du chlorure de benzyle mais de celle du reste $C^6H^5.CH^2.N$: engendré par son entrée préalable en liaison avec l'azote de la base.

En accord avec ces résultats il avait été admis que le premier effet de l'ébullition sur la solution aqueuse du chlorobenzylate d'hexaméthylène-tétramine consistait en une dissociation de ce sel, par hydrolyse, en chlorhydrate de benzylamine, NH^3 et aldéhyde formique, et que c'était la benzylamine ainsi engendrée qui était la véritable substance mère de l'aldéhyde benzoïque. Ces considérations avaient conduit à étudier l'action qu'exerce, en dehors de la présence de l'ammoniaque, l'aldéhyde formique sur la benzylamine en présence de son chlorhydrate (*Bull.* (4), t. **17**, p. 82; 1915); on constata qu'il y avait, dans ces conditions, formation d'aldéhyde benzoïque, d'ammoniaque, tandis que la benzylamine était en partie transformée en méthylbenzylamine. La transformation de la benzylamine en aldéhyde benzoïque et ammoniaque pouvait s'expliquer par une déshydrogénation de l'amine en imine suivie de la scission de cette imine par hydratation :

$$C^6H^5.CH^2.NH^2 \xrightarrow{-H^2} C^6H^5.CH=NH \xrightarrow{+H^2O} C^6H^5.CHO + NH^3$$

Dans les conditions envisagées, l'agent déshydrogénant semblait être la méthylène-benzylamine $CH^2=N.CH^6.C^2H^5$ formée tout d'abord aux dépens de l'aldéhyde formique et de la benzylamine libre et qui, fixant H^2, devait se transformer en méthylbenzylamine.

M. Sommelet apporte la preuve directe de l'action déshydrogénante que peuvent exercer sur la benzylamine certaines bases renfermant l'un des groupements $CH^2=N.$ ou $CH^2<^{N}_{N}$.

Lorsqu'on chauffe à 100-110°, sans solvant, un mélange à molécules égales de méthylène-benzylamine et de chlorhydrate de benzylamine, on obtient un produit de réaction qui, après traitement par l'eau, fournit un mélange où l'on peut caractériser l'ammoniaque, l'aldéhyde benzoïque et la méthylbenzylamine : la formation de ces différents produits s'explique par l'action hydrolysante de l'eau sur les composés résultant de la réaction suivante :

$$C^6H^5.CH^2.NH^2,HCl + CH^2=N.CH^2.C^6H^5$$
$$= C^6H^5.CH=NH,HCl + CH^3.NH.CH^2.C^6H^5$$

La déshydrogénation de la benzylamine se traduit donc par l'hydrogénation du groupement $CH^2=N$, qui devient CH^3NH. Ce résultat a été observé pour d'autres bases méthyléniques : méthylène-méthylamine, méthylène-étbylamine, méthylène-diméthylamine.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 21 DÉCEMBRE 1917.

Présidence de M. TABOURY, *vice-président.*

Le procès-verbal de la séance du 13 juillet est lu et adopté.

M. CANALS communique ses premiers résultats sur les dosages comparés du calcium. Il a examiné les différentes méthodes classiques dosant Ca à l'état de SO^4Ca, CO^3Ca (pesé en CO^3Ca et CaO), C^2O^4Ca (pesé en CO^3Ca et CaO). Ces méthodes sont d'une grande précision si on prend quelques précautions indiquées par l'auteur; cependant celle qui précipite le calcium à l'état de CO^3Ca pesé directement après légère calcination est moins exacte. D'ailleurs, un mémoire de l'auteur sur cette question paraîtra dans le *Bulletin*. Cette communication donne lieu à des observations diverses entre MM. Derrien, Massol, Fonzes-Diacon et l'auteur.

M. CANALS présente un appareil simple et de construction facile pour le lavage discontinu des précipités. Le flacon régulateur est une modification du vase de Tantale. La description complète de l'appareil et son essai seront également détaillés dans le *Bulletin*.

MM. MASSOL et FAUCON, pour compléter la communication faite à la séance du 13 juillet dernier, présentent un tableau schématique des bandes d'absorption de l'iode et des dérivés iodés du méthane dans l'ultra-violet.

Les courbes font ressortir les modifications successives que subit le spectre, à mesure que la proportion d'iode diminue dans la molécule.

Ils indiquent ensuite les premiers résultats de leurs recherches sur les dérivés phénylés du méthane (toluène, diphényl et triphényl-méthane).

M. DERRIEN présente quelques remarques préliminaires *sur les pigments urinaires et les matières colorantes ajoutées à l'urine qui passent dans le chloroforme en présence de quinine*. Etudiant

des urines de paludéens, il a observé que certains pigments urinaires (uroporphyrine, uroérythrine) tantôt passaient, tantôt ne passaient pas dans le chloroforme par agitation de l'urine avec ce solvant. Ces pigments passaient lorsque les malades avaient pris de la quinine.

L'addition de quinine à l'urine permet d'extraire facilement par le chloroforme les pigments de la série hématinique : hématoporphyrine, bilirubine, urobiline.

L'uroérythrine s'extrait par le même procédé. Il peut y avoir là une indication sur la place biochimique jusqu'ici incertaine de l'uroérythrine qui serait ainsi rapprochée des pigments dérivés de l'hématine. Mais il ne s'agit certainement pas d'une réaction spécifique de groupe.

Plusieurs colorants acides, ajoutés à l'urine, passent dans le chloroforme en présence de quinine ou de sels de quinine. L'acide picramique s'extrait ainsi facilement de l'urine.

D'autres colorants, notamment l'azobleu, l'héliantine, etc... et particulièrement l'érythrosine passent dans le chloroforme dès que l'urine contient de faibles quantités de quinine.

Il y aura peut être là un procédé simple de recherche et, sans doute, de dosage colorimétrique de la quinine dans l'urine.

Le Bureau, pour 1918, est ainsi constitué :

Président : M. Taboury.
Vice-Présidents : MM. Derrien et Gesché.
Secrétaire : M. Astruc.
Secrétaire-adjoint : M. Raynaud.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 12. — Sur les cyanhydrines benzoylées des aldéhydes et cétones, les amides et les acides correspondants ; par J. ALOY et Ch. RABAUT.

(23.1.1918)

Dans une série de mémoires (1) nous avons décrit les principales cyanhydrines benzoylées des aldéhydes et cétones ainsi que leurs dérivés immédiats : amides benzoylées et acides.

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), t. **11**, p. 389; 1912. — *Id.* (4), t. **13**, p. 457; 1913. — *Id.* (4), t. **19**, p. 44; 1916. — *C. R.*, t. **156**, p. 1547; 1913.

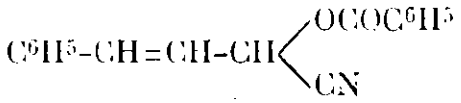
Nous faisons connaître aujourd'hui quelques résultats inédits relatifs aux aldéhydes, cinnamique, cuminique, œnanthylique, au glyoxal et à la cyclopentanone.

Cyanhydrines benzoylées.

Rappelons que la méthode de préparation consiste essentiellement à former un mélange équimoléculaire de cyanure de potassium en solution aqueuse ou hydroalcoolique et de l'aldéhyde ou cétone à transformer et à y introduire par petites portions la quantité calculée de chlorure de benzoyle. Une agitation énergique est maintenue pendant toute la durée de la réaction.

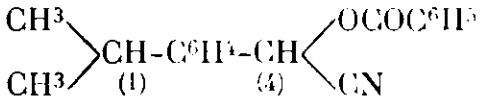
La cyanhydrine est isolée par traitement à l'éther, lavage à la soude étendue et évaporation de la solution étherée. On purifie par cristallisation dans l'alcool.

Cyanhydrine de l'aldéhyde cinnamique



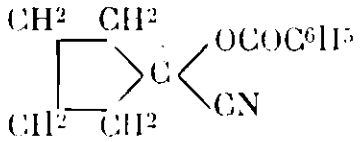
Se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool surtout à chaud, très soluble dans l'éther; elle fond à 66-67°.

Cyanhydrine de l'aldéhyde cuminique



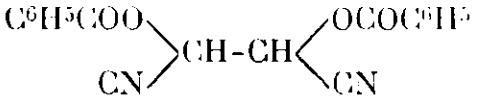
Cristaux blancs, solubles dans l'eau et l'alcool fusibles à 65°.

Cyanhydrine de la cyclopentanone



Forme de gros cristaux de 2/3 de centimètre de côté fusibles à 52-53°. Solubles dans l'alcool et l'éther.

Cyanhydrine du glyoxal



L'éthanediol réagit par ses deux fonctions aldéhyde et donne

une dicyanhydrine peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'éther. Se présente sous la forme de cristaux blancs fusibles à 195-196°.

Nous avons également appliqué la méthode à d'autres aldéhydes et cétones simples et complexes : aldéhydes : valérique, œnanthylique, acroléine, citral, aldol, glucose; menthone, pulégone, orthométhylcyclohexanone. Dans tous ces cas, nous avons obtenu des liquides sirupeux incristallisables renfermant de l'azote.

L'existence des cyanhydrines dans ces produits est démontrée par le fait que nous avons pu, pour l'aldéhyde œnanthylique, en extraire l'amide correspondante.

Amides benzoylées et acides.

La transformation des cyanhydrines benzoylées en amides peut, en général, être effectuée par la méthode classique : action hydratante des acides sulfurique ou chlorhydrique.

Dans certains cas toutefois, ce procédé ne réussit pas et nous avons été amenés à le modifier.

Nous effectuons l'hydrolyse par l'acide acétique en présence de petites quantités de sels métalliques. A. Albert a employé un procédé analogue pour saponifier les cyanhydrines acétylées (1).

Amide benzoylée correspondant à la cyanhydrine de l'aldéhyde cinnamique

$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH\begin{cases} OCOC^6H^5 \\ CONH^2 \end{cases}$$

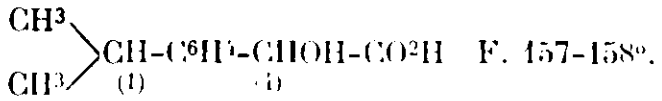
Cette amide qui n'a pu être obtenue par action hydrolysante de l'acide sulfurique, se prépare facilement en traitant la cyanhydrine par le mélange (4 vol. acide acétique cristallisable + 1 vol. eau) additionné de zinc métallique. La double liaison est respectée et l'on obtient également l'amide en employant le mélange acétique et l'oxyde de cuivre. La substitution du cuivre au zinc augmente le rendement. Ce fait n'est pas exceptionnel.

Amide benzoylée correspondant à la cyanhydrine benzoylée de l'aldéhyde cuminique

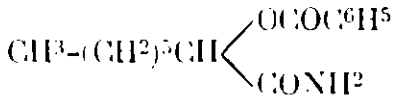
$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\underset{(1)}{CH}\text{-}C^6H^4\text{-}\underset{(4)}{CH}\begin{cases} OCOC^6H^5 \\ CONH^2 \end{cases}$$

(1) *D. ch. G.*, t. 49, p. 1382-1385; 6-1916.

Cristaux blancs fusibles à 182°. L'action des bases diluées conduit à l'acide *p*-isopropylphénylglycolique :

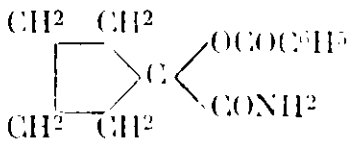


Amide benzoylée correspondant à la cyanhydrine de l'aldéhyde œnanthylique



La cyanhydrine correspondante n'a pas été isolée. Mais le mélange huileux provenant de l'action du cyanure de potassium et du chlorure de benzoyle donne au contact de l'acide sulfurique étendu l'amide benzoylée sous la forme de cristaux blancs fusibles à 104-105°.

Amide benzoylée correspondant à la cyanhydrine benzoylée de la cyclopentanone



S'obtient facilement par action de l'acide sulfurique étendu sur la cyanhydrine correspondante. Se présente en cristaux blancs fusibles à 111-112°.

L'amide benzoylée correspondant à la cyanhydrine du glyoxal n'a pas été isolée mais nous avons obtenu par hydrolyse de la cyanhydrine l'acide tartrique qui a été caractérisé par ses réactions analytiques.

Ces recherches seront poursuivies.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

La chimie physique en 1915; **A. BERTHOUD** (*Journ. chim. phys.*, t. **14**, p. 101-152; 1916). — Revue.

La chimie physique en 1916; **A. BERTHOUD** (*Journ. chim. phys.*, t. **15**, p. 64-95; 3.1917). — Revue.

Sur l'additivité des valeurs de $\sqrt{a}$ et de b de l'équation d'état, et sur la relation des constantes fondamentales avec le système périodique ; J. J. VAN LAAR (*Journ. chim. phys.*, t. **14**, p. 3-24; **1916**). —Le caractère additif du coefficient *b* de l'équation de Van der Wals a été reconnu depuis longtemps, mais on n'avait pas pu jusqu'ici mettre en évidence la même propriété pour les constantes a. Le caractère additif n'apparaît que si on considère $\sqrt{a}$ dont les coefficients atomiques sont sensiblement égaux pour les éléments d'une série horizontale du système périodique. Dans les comb. telles que $GeCl^4$, $SnCl^4$, NH^3, l'atome central, soustrait à toute attraction par les at. qui l'entourent devient tout à fait inactif de même que les at. de C dans les carbures saturés. La constante *b*, qui diminue régulièrement de 15 unités dans chaque série horizontale du système périodique, s'accroît, d'une façon à peu près constante, de 55 unités dans les colonnes verticales.

M. SOMMELET.

De l'existence théorique d'un deuxième point critique ; M. PRUD'HOMME (*Journ. chim. phys.*, t. **14**, p. 445-448 ; 1916).

Sur une fonction exponentielle simple applicable à la représentation de plusieurs phénomènes physicochimiques (Tensions de vapeur des corps solides ou liquides, tension de dissociation, constantes d'équilibre, densité des liquides et des vapeurs et rayonnement du corps noir); **A. SCHMIDT** (*Journ. chim. phys.*, t. **15**, p. 97-153; 6.1917).

L'évolution des phénomènes physicochimiques et le calcul des probabilités; Ch. E. GUYE (*Journ. chim. phys.*, t. **15**, p. 215-272; 6.1917). — Conférence.

Loi de dilatation thermiques des liquides (Rectification et complément) ; A. ALBERTOSI (*Journ. chim. phys.*, t. **14**, p. 176-177 ; 1916). — Voir *Bull.* (4), t. **23**, p. 45.

Sur la formule d'Albertosi; M. PRUD'HOMME (*Journ. chim. phys.*, t. **14**, p. 180-184; 1916). — **Quelques conséquences de la loi d'Eötvos-Ramsay; M. PRUD'HOMME** (*ibid.*, t. **14**, p. 285-290).

Contributions à l'étude des causes d'erreur affectant les déterminations de poids atomiques (I). Des pesées; PH. A.

GUYE (*Journ. chim. phys.*, t. **14**, p. 25-54; 1916). — Des vérifications faites par l'auteur, il résulte qu'il n'est pas possible d'exprimer les poids des substances qui interviennent dans la détermination des poids atomiques avec une exactitude réelle de $\pm 0^{mgr},01$. La discussion attentive des causes d'erreur qui affectent inévitablement les opérations de pesée démontre au contraire que des erreurs voisines de $0^{mgr},01$ à $0^{mgr},02$ sont imputables à la balance, aux poids, aux appareils pesés, etc. — (II). **Détermination expérimentale de la correction de réduction au vide des poids des corps pulvérulents; TH. RENARD** et **PH. A. GUYE** (*ibid.*, t. **14**, p. 55-82; 1916). — La seule manière de déterminer exactement le poids réduit au vide d'un corps pulvérulent est, indépendamment des causes d'erreur inhérentes aux pesées, de le peser réellement dans le vide en couche pas trop épaisse. — (III). **Des diverses méthodes en usage pour réduire les poids au vide; PH A. GUYE** (*ibid.*, t. **14**, p. 83-100; 1916). — (IV). **Métnode microanalytique pour l'étude des gaz; application à l'analyse de traces d'air; PH. A. GUYE** et **F. E. E. GERMANN** (*ibid.*, t. **14**, p. 195-203; 1916). — L'appareil, entièrement en verre soudé, sert à l'analyse de vol. gazeux de l'ordre de quelques dizaines de mm^3. — (V). **Des impuretés gazeuses contenues dans l'argent considéré comme étalon auxiliaire des poids atomiques; PH. A. GUYE** et **F. E. E. GERMANN** (*ibid.*, t. **14**, p. 204-243; 1916). — Ag le plus pur, fondu et soumis à un barbotage de H^2, cède encore de petites quantités de CO et de H^2O dont l'ensemble représente 42 millionièmes du poids du métal. Ag = 107, 875 devrait donc subir une petite correction le ramenant à 107, 870. Etant donné le caractère indirect des méthodes classiques, cette correction modifie souvent la 2e décimale des poids atomiques usuels. Pour Cl, elle ramène le poids at. de 35.455 à 35.460 qui représente à peu près la moyenne obtenue par les méthodes usuelles. M. SOMMELET.

Du contrôle par l'analyse spectrale en matière de déterminations de poids atomiques; A. DE GRAMONT (*Journ. chim. phys.*, t. **14**, p. 336-339; 1916). — A l'occasion des recherches de Ph. A. Guye sur les impuretés de Ag, l'auteur attire l'attention sur le parti qu'on peut tirer de l'analyse spectrale pour le contrôle de la pureté des corps dans la détermination des poids atomiques; on a ainsi toujours reconnu, dans les métaux les plus purs, la présence de plusieurs éléments étrangers. M. SOMMELET.

Apropos des dernières révisions de la table internationale

des poids atomiques; Ph. A. GUYE (*Journ. chim. phys.*, t. **14**, p. 449-461 ; 1916).

Considérations générales sur la révision physicochimique du poids atomique du brome à partir de la densité normale du gaz acide bromhydrique; Ph. A. GUYE (*Journ. chim. phys.*, t. **14**, p. 361-388; 1916). — **Révision du poids atomique du brome. Détermination de la densité normale du gaz bromhydrique; E. MOLES** (*ibid.*, t, **14**, p. 389-444; 1916.) — HBr a été préparé soit par $PBr^3 + H^2O$, soit par $Br + H^2S$, soit par $Br + C^{10}H^8$, soit par Br + paraffine; il a été purifié par liquéfaction et distillation fractionnée; le poids du litre normal de HBr est $L_0 = 3^{gr},64142$; son poids mol. rapporté à 0 est 80,934, conduisant, pour Br, au poids atomique 79.926. M. SOMMELET.

Sur les nouvelles valeurs des poids atomiques du carbone et du soufre de la table internationale pour 1916; E. MOLES (*Journ. chim. phys.*, t. **15**, p. 51-59; 3.1917). — L'auteur conclut que les travaux invoqués par le Comité international pour corriger les poids atomiques de C et S ne conduisent pas effectivemen aux nombres admis par ce comité (12.005 et 32.060), mais à des valeurs comprises entre les limites suivantes :

C = 11,996 à 12,001 S = 32,048 à 32,056

M. SOMMELET.

A propos des valeurs fautives des poids atomiques du carbone et du soufre; Ph. A. GUYE (*Journ. chim. phys.*, t. **15**, p. 60-63; 3.1917). — L'erreur commise sur les valeurs C = 12.005 et S = 32.06 mentionnées au précédent mémoire provient d'une faute de calcul affectant la valeur du poids at. de Na pris égal à 22.995, alors que le chiffre exact est 22.997. M. SOMMELET.

Sur le rapport volumétrique de combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène $2H^2 : O^2$ et sur le poids atomique de l'hydrogène; Ph. A. GUYE (*Journ. chim. phys.*, t. **15**, p. 208-214; 6.1917) — Résumé critique des résultats fournis par les diverses méthodes physico-chimiques et chimiques pour la détermination du poids at. de H; celui-ci est compris entre 1.00767 et 1.00773.

M. SOMMELET.

Le self-produit d'expansibilité; L. GAY (*Journ. chim. phys.*, t. 14, p. 291-327; 1916).

Sur la mesure de la tension superficielle au moyen du poids des gouttes (Revue et critique des travaux les plus récents); **F. L. PERROT** (*Journ. chim. phys.*, t. **15**, p. 164-207; 6.1917).

Étude sur l'équilibre isotherme du système CO^3Ca cristallisé + NH^4Cl aq.; **T. WARYNSKI** et **S. KOUROPATWINSKA** (*Journ. chim. phys.*, t. **14**, p. 328-335; 1916). — L'action de NH^4Cl en sol. aq., à $T = 60°$, sur CO^3Ca (aragonite, calcite) se traduit par une solubilisation du sel calcique que les auteurs attribuent à la déionisation des ions $CO^{3''}$ par les ions H' provenant de l'hydrolyse de NH^4Cl. L'état d'équilibre est réagi par l'équation :

$$\frac{C_{Ca} \cdot C_{CO^3H^2}}{C_{(NH^4Cl)}} = \frac{\pi \cdot Kh}{K_c} = \text{const.}$$

π = produit de solubilité de CO^3Ca, Kh = const. d'hydrolyse de NH^4Cl; K_c = const. de dissociation de CO^3H^2; $C_{[NH\text{-}Cl]}$ = concentration en NH^4Cl dissocié. M. SOMMELET.

Sur la solubilité de la soude caustique NaOH dans l'ammoniaque liquéfiée; **M. SKOSSAREWSKI** et **N. TCHITCHINADZÉ** (*Journ. chim. phys.*, t. **14**, p. 153-175; 1916). — Cette solubilité a été mesurée en recourant à 2 méthodes : par voie pondérale et par la mesure des conductibilités de la sol. saturée. NH^3 liquéfié dissout $2^{mgr},5$ de NaOH pour 1000, soit $1^{mgr}.8$ par litre. Cette solubilité est fortement influencée par la présence de traces d'humidité dans NH^3. M. SOMMELET.

Détermination des températures et des pressions critiques des amines et des chlorures d'alcoyles; **A. BERTHOUD** (*Journ. chim. phys*, t. **15**, p. 3-29; 3.1917). — Les mesures concernent les produits suivants : $CH^3.NH^2$, $C^2H^5.NH^2$, $C^3H^7.NH^2$, $(CH^3)^2NH$, $(C^2H^5)^2NH$, les chlorures d'éthyle et de propyle.

M. SOMMELET.

Contribution à l'étude des phénomènes de migration électrolytique (Electrolyse des solutions mixtes de sels alcalins); **M. van LAES** (*Journ. chim. phys.*, t. **15**, p. 154-163; 6.1917).

Sur les différences de potentiel au contact de deux électrolytes; **G. GOUY** (*Journ. chim. phys.*, t. **14**, p. 185-194; 1916).

Dosage des alcaloïdes par volumétrie physicochimique ; P. DUTOIT et MEYER-LÉVY (*Journ. chim. phys.*, t. **14**, p. 353-360 ; 1916). — La méthode permet le dosage, en sol. étendue, des alcaloïdes soit à l'état de bases libres, soit à l'état de sels d'acides forts. M. SOMMELET.

Détermination de la constante de dissociation de quelques alcaloïdes ; G. VON WEISSE et MEYER LÉVY (*Journ. chim. phys.*, t. **14**, p. 261-284; 1916). — La méthode de volumétrie physicochimique a permis aux auteurs de mesurer la force des bases suivantes : pipéridine, conicine, conhydrine, pipérine, strychnine, brucine, codéine, narcéine, pilocarpine, atropine, hyoscyanine, théophylline, caféine, spartéine, lupinine, colchicine, émétine. M. SOMMELET.

A propos de l'état des corps à l'intérieur du soleil ; E. BRINER (*Journ. chim. phys.*, t. **14**, p. 178-179; 1916).

Quelques remarques sur l'énergie du soleil et des astres ; Sv. ARRHÉNIUS (*Journ. chim. phys.*, t. **14**, p. 341-352 ; 1916).

L'état physique du soleil ; A. VÉRONNET (*Journ. chim. phys.*, t. **15**, p. 30-46 ; 3.1917).

Remarques sur l'énergie solaire ; E. BRINER (*Journ. chim. phys.*, t. **15**, p. 47-50; 3.1917).

Action de l'hypochlorite de sodium sur les amides d'acides non saturés ; R. A. WEERMAN (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **37**, p. 1-15; 6.1917). — L'action de ClONa sur l'amide *p*-méthoxycinnamique, en sol. dans CH^4O, fournit le *p-méthoxystyryl-carbamate de méthyle* $C^6H^4(OCH^3)_1(CH{=}CH\text{-}NH\text{-}CO^2CH^3)_4$, aig. ($CH^4O$ dilué) F. 134-135° ; l'hydrolyse de cet uréthane par SO^4H^2 donne l'*ald. p-méthoxyphénylacétique* déjà obtenue par Tiffeneau (*Ann. Chim. Phys.* (8), t. **10**, p. 350) ; *oxime* F. **121°** ; *semicarbazone*, crist. (alcool) F. **173-174°**. Afin de s'assurer que cette hydrolyse n'avait pas donné de *p*-méthoxyacétophénone isomère, l'auteur a préparé la *semicarbazone* de cette dernière, crist. (alcool) F. **195-196°**. L'*amide o-méthoxycoumarique*, aig. (alcool) F. **194-195°** est transformée par ClONa en *o-methoxystyrylcarbamate de méthyle trans*, aig. (alcool) F. **114-115°** ; l'*amide o-méthoxycoumarinique*, aig. F. 62°,5-63°,5, obtenue par action de la sol. aq. de NH^3 sur le

chlorure d'acide à basse T, est transformée, par ClONa, en *o méthoxystyrylcarbamate de méthyle cis*, crist. F. 39-40°, $Eb_0 = 120$-130°; l'hydrolyse de ces deux isomères cis et trans donne l'*ald. o-méthoxyphéuylacétique*, liq. $Eb_{17} = 115$-117°; *oxime*, aig. (C^6H^6 + ligroïne) F. 94-95°; *semicarbazone*, aig. (alcool) F. 158-159°. L'*amide o-coumarique* $C^6H^4(OH)_1 CH=CH-CONH^2)_2$, lamelles (alcool) F. 208-209°, a été préparée par l'action de NH^3 sur l'*o*-coumarate de méthyle F. 137° et sur le chlorure d'acide correspondant; traitée par ClONa cette amide est résinifiée.

P. CARRÉ.

Action de l'hypochlorite de sodium sur les amides d'α-oxyacides et de polyoxyacides ayant un groupe hydroxyle en α; R. A. WEERMAN (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. 37, p. 16-51; 6.1917). — Les amides d'α-oxyacides, R.CHOH.$CONH^2$, sont déc. par ClONa avec formation d'aldéhydes R.CHO, renfermant un atome de C de moins, et de NaNCO. Cette réaction peut être utilisée pour la dégradation des sucres et pour caractériser les oxyacides α. — L'amide de l'ac phényloxyacétique donne ainsi l'ald. benzoïque. L'*amide d-gluconique*, aig. (alcool) F. 142-143°, est transformée en *d*-arabinose; le meilleur R[t] en arabinose est obtenu par l'action de 1 mol. NaOCl + 1 mol. NaOH. L'*amide d-galactonique*, aig. (eau) F. 172-173°, donne le *d*-lyxose. L'*amide l-mannonique*, aig. (alcool) F. 171-172°, fournit le *l*-mannose. L'*amide l-arabonique*, crist. (CH^4O) F. 132-133° (déc.), donne du *l*-érythrose qui n'a pu être purifié. L'*amide l-ribonique*, crist. (alcool) F. 136-137°, s'altère lentement en sol. aq. pour donner une substance F. 141-142°, dont la nature n'a pas été déterminée. La *lactone l-xylonique*, aig. (acétone) F. 99-102°, donne, avec NH^3 alcool., l'*amide l-xylonique*, lamelles (alcool) F. 81-82°, qui a été obtenue en trop faible quantité pour être dégradée en *l*-thréose. L'*amide isosaccharinique*, aig. (alcool) F. 86-89°, est également dégradée par ClONa, le sucre formé n'a pas été isolé, on a seulement caractérisé NaNCO. L'*amide phénylglycérique* (obtenue par oxydation de l'amide cinnamique), crist. (alcool) F. 159-160°, est déc. par ClONa avec formation de NaNCO; l'ald. α-oxyphénylacétique attendue n'a pu être isolée ni caractérisée par son osazone sans doute par suite de la facilité avec laquelle elle est résinifiée par les alcalis. L'*ac. d-tartramique* CO^2H-CHOH-CHOH $CONH^2$, crist. rhombiques pseudotétragonaux, $a:b:c = 0,7352:1:0,7393$, F. 171-172°, a été obtenu à l'état de pureté par l'intermédiaire de son *sel de Ca* $(C^4H^6O^5N)^2Ca + 6H^2O$; les caractères de cet acide

sont bien identiques à ceux décrits par Pasteur (*Ann. Chim. Phys.* (3), t. **38**, p. 454); l'ald. ac. *d*-tartronique n'a pu être caractérisé parmi les produits formés dans l'action de ClONa sur l'ac. *d*-tartramique, il paraît se former de l'ac. mésoxalique.

P. CARRÉ.

Les hydrazides d'acides produits par l'oxydation des sucres; R. A. WEERMAN (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **37**, p. 52-66; 6.1917). — L'auteur s'est proposé de rechercher si les azides des oxyacides formés par l'oxydation des sucres peuvent donner, par la transposition atomique connue, des sucres à un atome de C de moins. Ces azides paraissent très instables, car, en diazotant les hydrazides des oxyacides par NO^2Na et l'ac. acétique, à 0°, il se produit un fort dégagement de N. L'*hydrazide d-gluconique*, obtenue par action de la sol. alcool. d'hydrazine sur la lactone *d*-gluconique, crist. en tables quadratiques (alcool dilué) F. 142-144°, $\alpha_D^{16} = +30°,6$; *dér benzylidénique* $C^5H^{11}O^5.CO.NH.N{=}CH.C^6H^5$, crist. (eau) F. 157-158°; traitée en sol. aq. par NO^2H, l'hydrazide *d*-gluconique dégage N et donne l'*hydrazide di-d-gluconique* $C^{12}H^{24}O^{12}N^2 + H^2O$ crist. (eau) F. 179-180°, qui se forme également par action de I sur la sol. aq. de l'hydrazide *d*-gluconique; l'hydrazide *d*-gluconique, traitée par l'azotite d'éthyle, en solution dans l'ac. acétique glacial donne l'*amide d-gluconique*, lamelles (alcool dilué) F. 137-138°; il n'a pas été trouvé trace d'arabinose parmi les produits de la réaction. L'*hydrazide l-mannonique* crist. en tables carrées (alcool dilué) F. 161-162°, $\alpha_D^{14} = +4°,4$; *dér. benzylidénique*, crist. (eau) F. 194-195°; la réaction de NO^2H sur l'hydrazide *l*-mannonique ne donne pas d'arabinose. L'*hydrazide l-arabonique* est en crist. (alcool dilué) F. 138-139°, $\alpha_D^{15} = +51°,9$. L'*hydrazide métasaccharinique*, crist. (alcool dilué) F. 122-123°, paraît se comporter différemment des hydrazides précédentes envers NO^2H; il se produit un dégagement de CO^2, ce qui permet de supposer qu'il se forme un sucre à 5 atomes de C.

P. CARRÉ.

Sur une série de quatre amines primaires ayant le groupe NH^2 lié à un atome de carbone tertiaire et sur quelques-uns de leurs dérivés; M. BRANDER (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **37**, p. 67-91; 6.1917). — Un certain nombre d'amines du type $R^3C.NH^2$ ont été préparées par action de NH^3 sur les chlorures tertiaires corresp. R^3CCl; le R^t en amine est très faible pour $R^3 = (CH^3)^3$, il est notablement meilleur si R est en totalité ou en partie formé de groupes C^6H^5. — 1° *Butylamine tertiaire* $(CH^3)^3C.NH^2$; *chlorhy-*

drate, crist. déc. à 280° avec formation d'hydrocarbure non saturé correspondant; *dér. oxalylique*, F. 174-176°; *azotite*, obtenu par double déc. entre le chlorhydrate de l'amine et NO^2Ag, F. 126-127° (déc.); *dér. benzoylé*, crist.; *oxamide*, $[(CH^3)^3C.NH.CO]^2$, obtenue par action du chlorure d'oxalyle ou de l'oxalate d'éthyle sur l'amine, crist. F. 176°; l'acétate et le benzoate d'éthyle ne réagissent pas sur la butylamine tertiaire; CONH donne la *tert. butylurée* $(CH^3)^3C.NH.CO.NH^2$, F. 183°; CS^2 donne le *tert. butylthiosulfocarbonate de l'amine* $C^9H^{12}N^2S^2$. — 2° *α-Phényl-isopropylamine* $(C^6H^5)(CH^3)^2C.NH^2$, $Eb_{762}=196\text{-}197°$; *azotite*, crist. F. 98-99°; *dér. benzoylé*, aig. (alcool) F. 159°; *oxamide* $[(C^6H^5)(CH^3)^2C.NH.CO]^2$, aig. (alcool absolu) F. 131°; *urée* $(C^6H^5)(CH^3)^2C.NH.CO.NH^2$, F. 191° (déc.); avec CS^2 donne un produit crist. en aig., non déterminé. — 3° *α.α-Diphényléthylamine* $(C^6H^5)^2(CH^3)CNH^2$, liq. incolore, $Eb_{13}=161\text{-}162°$, très peu sol. eau; *chlorhydrate*, déc. à 200° avec formation de l'hydrocarbure saturé corresp.; *azotite*, F. 96-97°; *dér. benzoylé*, crist. (alcool) F. 150°,5; *oxamide*, crist. (C^6H^6) F. 228°; *urée*, F. 206°,5 (déc.); réagit lentement sur CS^2 pour donner un produit crist. dont la nature n'a pas été déterminée. — 4° *Triphénylméthylamine* $(C^6H^3)^3C.NH^2$, crist. (alcool) F. 103-104°, $Eb_{14}=223°$; *chlorhydrate*, se déc. en sol. aq. à 100°, avec formation du carbinol correspondant; *azotite*, n'a pu être obtenu à l'état de pureté. Pensant que les azotites d'amine peuvent constituer les produits intermédiaires de la formation des diazoïques, l'auteur a essayé de vérifier cette hypothèse en soumettant l'azotite de la triphénylméthylamine à l'action de l'alcool bouillant, cette réaction donne bien l'éther éthylique attendu du carbinol $(C^6H^5)^3C.OC^2H^5$, crist. jaunes (alcool absolu) F. 81-82°, mais ce résultat n'est pas suffisamment probant, car cet éther se forme très facilement à partir du carbinol; *dér. benzoylé*, crist. (alcool) F. 165°,5; *oxamide*, crist. (C^6H^6) F. 349° (déc.); *urée* $(C^6H^5)^3C.NH.CO.NH^2$, F. 234-235° (déc.); la triphénylméthylamine ne réagit pas sur CS^2, ni à T ordinaire, ni à 100°, à T plus élevée il se forme du triphénylméthane. — Le chlorure de triphénylméthyle réagit sur la butylamine tertiaire pour donner la *triphénylméthyltriméthylméthylamine* $(C^6H^5)^3C.NH.C(CH^3)^3$, crist. (alcool absolu) F. 94°,5, parait être déc. par HCl dilué en donnant du triphénylcarbinol. P. CARRÉ.

Action de l'ammoniaque alcoolique sur quelques alcoyluréthanes; M. BRANDER (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **37**, p. 87-91; 6.1917). — Les amines primaires du type $R^3C.NH^2$ réagissent d'autant

moins facilement sur le chloroformiate d'éthyle, avec formation d'uréthanes correspondants, qu'elles renferment plus de groupements R aromatiques. La déc. de ces uréthanes par NH^3 se produit de deux façons, l'une qui donne l'urée et l'alcool, l'autre qui fournit l'amine primitive et l'uréthane ordinaire. La *tert. butyluréthane*, chauffée à 180-185° avec NH^3 alcool., a donné de l'urée, de la butylamine tertiaire et de l'uréthane ordinaire. L'*α-phénylisopropyluréthane* $(C^6H^5)(CH^3)^2C.NH.CO^2C^2H^5$, aig. (éther de pétrole) F. 52°, est déc. par NH^3 alcool., à 180-185°, avec formation d'α-phénylisopropylamine, d'urée, d'uréthane ordinaire et d'alcoylurée correspondante. L'*α.α-diphényléthyluréthane* $(C^6H^5)^2(CH^3)C.NH.CO^2C^2H^5$, aig. (éther de pétrole) F. 66°,5, déc. par NH^3 alcool., fournit l'α α-diphényléthylamine, de l'urée et de l'uréthane ordinaire; il n'a pas été trouvé d'alcoylurée correspondante. La *triphénylméthyluréthane* $(C^6H^5)^3C.NH.CO^2C^2H^5$, crist. (éther de pétrole) F. 112°, déc. par NH^3 alcool., a donné une assez grande quantité de triphénylméthylurée F. 235°. P. CARRÉ.

Sur quelques dérivés de l'acide benzène-sulfinique; S. C. J. OLIVIER (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **37**, p. 92-95; 6.1917). — Le bromure de l'ac. *p*-bromobenzène-sulfonique, traité par $AlBr^3$, fournit le *composé* $Br.C^6H^4.SO^2AlBr^2$, crist. peu sol. CS^2. Ce composé forme des produits équimoléculaires d'addition avec les sulfones aromatiques : diphénylsulfone, *p*-bromodiphénylsulfone, *p*-iododiphénylsulfone et *p*-tolylphénylsulfone. P. CARRÉ.

La préparation des six dichlorophénols et quelques-unes de leurs propriétés; A. F. HOLLEMANN (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **37**, p. 96-107; 6.1917). — Le *dichlorophénol-2.6*, F. 67°, a été obtenu à côté du *dichlorophénol-2.4*, F. 45°, par chloruration du phénol, et à partir du *p*-nitrophénol qui est successivement transformé en dichloro-2.6-nitro-4 phénol et dichloro-2.6-amino-4-phénol dont on élimine le groupe NH^2. Le *dichlorophénol-2.5*, F. 58°, a été préparé en déc. le diazoïque de la dichloraniline correspondante. Le *dichlorophénol-2.3*, F. 57°, a été obtenu au moyen de la dichloraniline correspondante et à partir du trichlorobenzène-1.2.3; ce dernier, traité par CH^3ONa, fournit du dichlorophénol-2.3, du dichlorophénol-2.6 et du dichloranisol-2.3. Le *dichlorophénol-3.4*, F. 68°, $Eb_{767} = 253°,5$, s'obtient au moyen de la dichloraniline correspondante. Le *dichlorophénol-3.5*, F. 68°, se trouve parmi les produits de réaction de CH^3ONa sur le trichlorobenzène sym. La comparaison des odeurs des mono- et dichlorophénols montre

que l'*o*-chlorophénol et les dichlorophénols-2.3, 2.4 et 2.6 possèdent une odeur d'iodoforme plus ou moins prononcée; les *m*- et *p*-chlorophénols et les dichlorophénols-2.5, 3.4 et 3.5 ont une odeur qui rappelle l'odeur du phénol lui-même; l'examen de tous ces composés à l'odorimètre de Zwaardemaker, en sol. aq. au 1/500 normal, indique que les minimums perceptibles en cm. de l'odorimètre sont : *o*-chlorophénol, 0.2; *m*-chlorophénol, 4; *p*-chlorophénol, 2; dichlorophénol-2.3, 0.05; dichlorophénol-2.4, 0.05; dichlorophénol-2.5, 1; dichlorophénol-2.6, 0.8; dichlorophénol-3 4, 4; dichlorophénol-3.5, 9. — La solution alcaline des dichlorophénols, traitée par le sulfate de méthyle, fournit les dichloranisols correspondants : *dichloranisol-2.6*, F. 10°,1; *dichloranisol-2.4*, F. 28°; *dichloranisol-2.5*, F. 24°, $Eb_{40} = 140°$; *dichloranisol-2.3*, F. 31°; *dichloranisol-3.4*, F. — 8°; *dichloranisol-3.5*, F. 68°. Les isomères 2.3, 2.4 et 2.6 ont une odeur un peu analogue à celle de l'acétophénone, mais beaucoup plus intense; les isomères 2.5 et 3.5 seutent comme l'anisol non substitué; l'isomère-3.4 possède une odeur d'anis comme l'anéthol. — Il a encore été préparé les dér. suivants des dichlorophénols : *Dér. benzoylés*, du *dichlorophénol-2.4*, aig. F. 96°, du *dichlorophénol-2.5*, aig. F. 69°, inodores; éther *amylique du dichlorophénol-2.4*, liq. $Eb_{15} = 172$-173°, odeur faible ressemblant beaucoup à celle du dichloroanisol-2.4. P. CARRÉ.

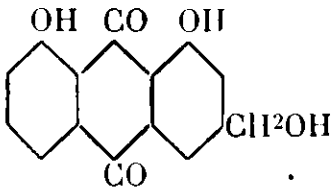
L'orthotolylhydrazine, un nouveau réactif caractéristique et sensible du d-galactose; A. W. van der HAAR (*R. Tr. ch. P. B.*, t 37, p. 108-110; 6.1917). — Lorsqu'on chauffe 1/2 heure au B.-M. une solution de 1 p. de *d*-galactose dans 1 p. d'eau avec 1 p. d'*o*-tolylhydrazine dans 20 p. d'alcool absolu, on obtient l'*o-tolylhydrazone du d-galactose* en aig. F. 176°, peu sol. eau et alcool froid. Cette réaction est très sensible. Le *l*-arabinose, le *d*-glucose, le *d*-mannose, le *d*-fructose, le xylose, le rhamnose et le fucose ne donnent pas d'*o*-tolylhydrazone dans les mêmes conditions. P. CARRÉ.

Sur la trinitrophénylméthylnitramine et sur la tétranitraniline; C. F. van DUIN (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. 37, p. 111-117; 6.1917). — La trinitrophénylméthylnitramine, ou tétryle, s'obtient avec un R^t de 90 0/0 du R^t théorique, en opérant de la façon suivante : 100 gr. de diméthylaniline sont dissous, à $T < 25°$, dans

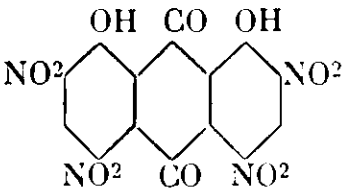
1 kg. de SO^4H^2 conc.; la solution est versée lentement dans 500 cc. NO^3H (D = 1,49) chauffé au préalable à 40°, en maintenant la T entre 38 et 42°; puis on laisse la masse à 40-42° pendant 3 heures, au bout de ce temps, on élève la T à 50° que l'on maintient 1/2 heure; finalement, on porte 2 heures à 55°; le lendemain on lave à l'eau. L'auteur confirme que, par ébullition avec l'eau, le tétryle donne une petite quantité d'ac. picrique. — La tétranitraniline s'obtient avec un assez bon R^t, à partir de l'aniline, en opérant ainsi : 26 gr. d'aniline sont dissous dans 700 cc. SO^4H^2 conc.; la solution est nitrée, à — 5°, par un mélange de 16 cc. NO^3H (D = 1,49) et 80 cc. SO^4H^2 conc.; on laisse 2 heures à — 5°, puis on ajoute 117 gr. NO^3K sec en ayant soin que la T ne dépasse pas 50°; on laisse reposer une journée, on chauffe 1^h,30 à 50°, on laisse en repos pendant un jour encore, puis on lave; le R^t est de 26 gr. tétranitraniline. Chauffée avec l'acétone aq. la tétranitraniline donne le trinitro-2.4.6-amino-3-phénol, F. 178-179°, avec un très bon R^t. P. CARRÉ.

Les aloïnes; **E. LÉGER** (*Ann. de Chim.*, t. **6**, p. 318-381; 11 et 12.1916). — Les aloïnes retirées des divers aloès sont la *barbaloïne* et ses isomères, l'*isobarbaloïne* et la β-*barbaloïne*, et la *nataloïne* et son homologue inférieur, l'*homonataloïne*. La *barbaloïne* existe dans la plupart des aloès (Cap, Ouganda, Soccotrin); elle se prép. par extract. à CH^3OH à 50-60°, pptation par $CHCl^3$ et cristall. dans $CHCl^3$ et C^2H^5OH. Aig. prism. jaunes brillantes, $C^{20}H^{18}O^9$, sol. à chaud CH^3OH, H^2O, ac. et alcalis; pas de color. rouge par NO^3H froid, ne donnent pas la réaction de Klunge (diff. avec l'isobarbaloïne); $\alpha_D^{18} = -10°,4$ dans acétate d'éthyle et $\alpha_D^{18} = +21°,4$ dans H^2O. *Dér. acidylés*, par act. des chlorures ou des anhydrides d'ac., seuls ou en prés. de pyridine. *Dibenzoylbarbaloïne* $C^{20}H^{16}(C^7H^5O)^2O^9$, jaune, insol. H^2O; *Pentabenzoylbarbaloïne*, $C^{20}H^{13}(C^7H^5O)^5O^9$, jaune pâle, sol. éther, moins sol. C^2H^5OH; *Pentacétylbarbaloïne* $C^{20}H^{13}(C^2H^3O)^5O^9$, amorphe, jaune, sol. C^2H^5OH, éther. *Dér. halogénés. Barbaloïne tétrachlorée* $C^{10}H^{14}Cl^4O^9 + 1,5\,H^2O$, prismes jaunes insol. H^2O, C^6H^6, peu sol. C^2H^5OH; *Pentacétyltétrachlorobarbaloïne* $C^{20}H^9(C^2H^3)^5Cl^4O^9$, lamelles quadratiques jaunes, insol. C^2H^5OH, éther, sol. C^6H^6 F. 164-165° (corr.), sert à identifier la barbaloïne. *Pentabenzoyltétrachlorobarbaloïne* $C^{20}H^9(C^7H^5O)^5Cl^4O^9$, sol. éther, acétone, insol. C^2H^5OH; *Barbaloïne tribromée* $C^{20}H^{15}Br^3O^9$; poudre jaune, presque insol. C^2H^5OH; *Barbaloïne tétrabromée* $C^{20}H^{14}Br^4O^9 + 4\,H^2O$, aig. jaunes, sol. C^2H^5OH. — La β-*barba-*

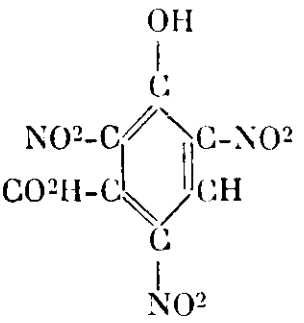
loïne, isomère provenant de l'action de la chaleur (160°) ou de $(CH^3CO)^2O$ sur la barbaloïne est identifiée par ses dér. tétrachloré $C^{20}H^{14}Cl^4O^9 + 5H^2O$, et tétrabromé, $C^{20}H^{14}Br^4O^9$, aig. prismatiques peu sol. C^2H^5OH. C'est un isomère stéréochimique de la barbaloïne qui l'accompagne dans divers aloès (Cap, Ouganda). — L'*isobarbaloïne* se prép. au moyen de l'aloès des Barbades ou de Curaçao, d'où on la sépare de la barbaloïne par cristall. successives dans CH^3OH. Aig. prismatiques jaune pâle, donnant la réaction de Klunge; $\alpha_D^{19} = -19°,4$ dans acétate d'éthyle; α_D est dextrogyre dans H^2O. *Dibenzoylisobarbaloïne* $C^{20}H^{16}(C^7H^5O)^2O^9$. *Dér. halogénés. Isobarbaloïne tétrachlorée*, $C^{20}H^{14}Cl^4O^9 + 5H^2O$, prismes jaunes, insol. H^2O. *Pentacétylisobarbaloïne tétrachlorée*, lamelles quadratiques F. 158-159° (corr.). *Isobarbaloïne tétrabromée* $C^{20}H^{14}Br^4O^9 + 2H^2O$. Les aloïnes sont des glucosides qu'on dédouble par alcool HCl 1/5 à reflux pendant 24 h. On laisse déposer 6 mois. Le filtrat alc. ac. sert à l'extraction du sucre, après purification par alc. amylique. La benzylhydrazone du sucre d'aloïne présente les caractères de celle du *d-arabinose* F. 168°,8-169°,8. Le pentose en est extrait par déplac. par HCHO, et identifié par ses const. phys. Le sucre de l'isobarbaloïne est aussi du *d*-arabinose. Ce sucre est comb. à l'*aloémodine*, qu'on obtient en attaquant l'aloïne à chaud par Na^2O^2, et épuisant le ppté par toluène bouillant. Par purification dans CH^3OH, aig. jaunes anh. F. 224-225°, $C^{15}H^{10}O^5$. C'est le dioxy-1.8-anthraquinonylcarbinol-3 (I), possédant 2 (OH) en (1-8), car on obtient l'ac. chrysamique (II) par NO^3H bt. Quant au 3e (OH), il fait partie d'un CH^2OH subst. à 1 H en (3), comme le démontre la form. de l'ac. corresp., la rhéine, par oxydation, et celle de l'ac. trinitro-2.4.6-métaoxybenzoïque (III) par NO^3H fumant. Les aloïnes sont donc



(I).



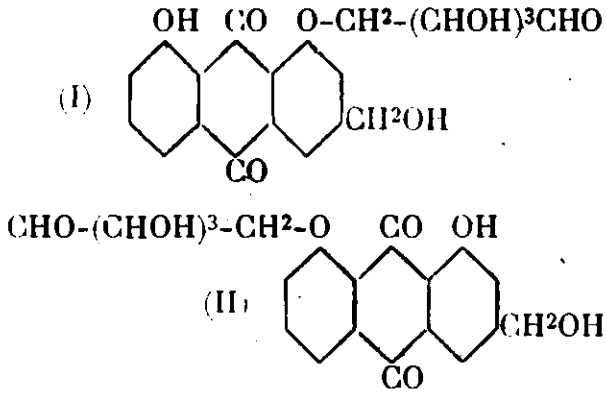
(II).



(III.)

des glucosides difficilement hydrolysables de l'aloémodine et du *d*-arabinose, sous forme d'éther oxyde, la fonction ald. de l'arabinose restant libre. La barbaloïne (I) et l'isobarbaloïne (II) sont

des isomères de position, et la β-barbaloïne est un stéréoisomère provenant de modification dans la mol. sucrée.



R. FABRE.

Sur les dérivés bromés de l'aloémodine; E. LÉGER (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 5-8; 7 1917). — L'aloémodine donne 2 dér. bromés : 1° *aloémodine pentabromée*, 1 gr. aloémodine chauffée 9 heures en tube scellé avec 3 cc. Br. On élimine les impuretés colorées par CH^3OH bt, et on fait crist. dans 600 cc. $CHCl^3$ bt. Aig. prism., longues, fines, anhydres, rouge orangé, contenant 59,81 Br 0/0, F. 278°,4 (corr.), très lentement sol. alcalis dilués froids, malgré la présence de 5 Br électronégatifs dans la molecule; 2° *aloémodine tétrabromée*, 1 gr. aloémodine pentabromée traitée à l'éb. par lessive de NaOH à 1/10. On ppte par SO^4H^2 dilué en excès, on lave à CH^3OH, et on fait crist. dans 400 cc. $CHCl^3$ bt. Aig. prism., anhydres, rouge orangé, insol. H^2O, peu sol. alcool, sol. $CHCl^3$ et toluène bts F. 276°,4 (corr.). Br = 55,35 0/0. Donne par NaOH et NH^3 des sol. rouges.

R. FABRE.

Synthèse d'hydrocarbures dans les séries arylique et cyclohexanique; P. SABATIER et **M. MURAT** (*Ann. de Chim.*, t. **4**, p. 253-310; 11 et 12.1915). — Les vapeurs d'alcool de même chaîne que l'hydrocarbure sont déshydratées sur de la thorine ou Al^2O^3 à 320°. Le carbure ainsi produit est transf. en carbure saturé par hydrogénation sur Ni réduit à T < 300°. D'autre part, par hydrogénation à T > 300° sur Ni réduit de son oxyde à 400°, les cétones conduisent aux carbures corresp. Ces proc. sont applicables dans les séries arylique et cyclohexanique. Les 3 *cymènes* et les 3 *menthanes* sont prép. ainsi au moyen des *diméthylcrésylcarbinols o, m* et *p*. Le *diphénylméthane* et ses homologues supérieurs ont été produits de même ainsi que les *hydrocarbures*

dicyclohexyliques. Les auteurs ont prép. ainsi les corps nouveaux suivants : *dicyclohexyléthane dissymétrique*, Eb. = 256-257° (corr.), $d_0^{20} = 0,9130$, $n_D = 1,500$; *dicyclohexylpropane (1-3)*, Eb. = 289-290° (corr.), $d_0^0 = 0,8874$; $n_D = 1,475$; *dicyclohexylpropane (1-2)*, Eb. = 272-273° (corr.), $d_0^0 = 0,8891$, $n_D = 1,479$; *dicyclohexylpropane(1-1)*, Eb. = 270-271°, $d_0^0 = 0,9038$, $n_D = 1,485$; *dicyclohexylpropane (2-2)*, Eb. = 273-274° (corr.), $d_0^0 = 0,9158$, $n_D = 1,490$; *dicyclohexylbutane (1-5)*, Eb. = 304-306° (corr.), $d_0^{21} = 0,8772$, $n_D = 1,475$; *dicyclohexylbutane (1-2)*, Eb. = 276-278°, $d_0^0 = 0,9104$, $n_D = 1,500$; *dicyclohexylbutane (1-1)*, Eb. = 280-282° (corr.), $d_0^0 = 0,8922$, $n_D = 1,485$; *dicyclohexylméthylpropane (1-1-2)*, Eb. = 278-279° (corr.), $d_0^0 = 0,9017$, $n_D = 1,492$; *dicyclohexylméthylpropane (1-3-2)*, Eb. = 290-292° (corr.), $d_0^0 = 0,8916$, $n_D = 1,484$; *dicyclohexylpentane (1-5)*, Eb. = 311° (corr.), $d_0^0 = 0,8832$, $n_D = 1,479$; *dicyclohexyl(4-4)méthyl(2)butane*, Eb. = 290-291° (corr.), $d_0^0 = 0,9058$, $n_D = 1,489$; *dicyclohexyl(1-3)éthyl(2) propane*, Eb. = 296° (corr.), $d_0^0 = 0,966$, $n_D = 1,483$. Le point d'éb. est < que celui des carbures diaryliques. R. FABRE.

La synthèse biochimique des glucosides d'alcools (III). **Monoglucosides d'alcools polyvalents**; **E. BOURQUELOT** (*Ann. de Chim.*, t. **4**, p. 310-379; 11 et 12.1915). — Dans la glucosidification des alcools polyvalents par les glucosidases α et β, les hexobiases qui accompagnent ces ferments provoquent la form. d'hexobioses difficiles à séparer des glucosides formés. La proportion de glucose dans le milieu fermentaire doit être < 20 gr. pour 100 cc. L'auteur a prép. ainsi les *monoglucosides α et β du glycol éthylénique*, *monoglucosides β des glycols méta* et *paraxyléniques* et le mélange des glucosides α et β du glycol isopropylénique et de la glycérine (*Bull.* (4), t. **19**, p. 102). R. FABRE.

Synthèse des matières humiques par action des acides aminés sur les sucres réducteurs; **L. C. MAILLARD** (*Ann. de Chim.*, t. **5**, p. 258-317; 5 et 6.1916). — La réaction des ac. aminés sur les sucres réducteurs, avec formation de substances brunes et dégagement de CO^2, semble être la reproduction des phénomènes naturels, car les produits synthétiques obtenus paraissent identiques aux matières humiques (Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 423, 559, 823 et 990). R. FABRE.

Synthèse de cyclo-glycyl-glycines mixtes par action de la glycérine sur les mélanges d'acides α-aminés; **L. C. MAILLARD**

(*Ann. de Chim.*, t. **3**, p. 225-252; 9 et 10.1915). — Des quantités équimoléculaires d'alanine et de glycocolle traitées par la glycérine à 70°, donnent la *cyclo-alanylglycine* racémique, aig. blanches F. 229°, sol. H^2O et alcool chaud. L'auteur obtient de même la *cyclo-leucylglycine* racémique F. 227°, et la *cycloleucylvaline* racémique F. 260° (voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 559). R. FABRE.

Action de quelques substances organiques sur les végétaux; **G. CIAMICIAN** et **C. RAVENNA** (*Ann. de Chim.*, t. **3**, p. 5-28; 7 et 8.1915). — L'étude de l'action de divers phénols (crésols, pyrocatéchine, etc.) a donné un résultat peu net, mais à la suite d'inoculation de nicotine à la plante de tabac, on constate que ce corps n'est que partiellement détruit. Par la recherche de l'isoamylamine à côté de la nicotine, les auteurs n'ont pu conclure à une relation génétique certaine entre ces 2 corps; d'autre part, ils n'ont pas retrouvé les bases pyrroliques signalées par Pictet. L'inoculation d'ac. gallique à du maïs n'a pas provoqué la form. de dér. glucosidiques ou tanniques. Il en est de même de l'acétone qui ne forme pas de glucosides hydrolysables par l'émulsine et qui s'élimine par un processus d'oxydation. R. FABRE.

Sur la formation des glucosides dans les végétaux; **G. CIAMICIAN** et **C. RAVENNA** (*Ann. de Chim.*, t. **6**, p. 5-13; 7 et 8.1916). — En arrosant de sol. de composés aromatiques (saligénine, hydroquinone, etc.) des plantes en germination telles que le haricot ou le maïs, les auteurs ont obtenu des résultats confirmant leurs essais, par inoculation dans la tige ou par absorption par la racine, chez la plante adulte. Il y a, dans tous les cas, formation de glucosides, même en l'absence de lumière; ces corps ne semblent donc pas être des substances de réserve ou de refus; ils ont une fonction encore inconnue que les auteurs se proposent d'étudier. R. FABRE.

Sur une anomalie de solubilité de la spartéine; **A. VALEUR** (*C. R.*, t. **164**, p. 818; 5.1917). — Si on mélange, à 15°, 2 sol. à 1/10 de sulf. de spartéine et de CO^3Na^2, la sol. reste limpide; elle se trouble à 30°, puis devient lactescente si T s'élève. La mesure des T de démixtion, à différentes conc., peut permettre un dosage de cet alcaloïde en sol. aqueuse. Cette anomalie de solubilité se rencontre dans la conicine, et semble due à l'influence du noyau pipéridique. R. FABRE.

Sur l'hélicorubine; Ch. DHÉRÉ et **G. VEGEZZI** (*C. R.*, t. **164**, p. 869; 5.1917). — Etude des spectres du pigment rougeâtre de la bile d'escargot qui se comporte comme un pigment respiratoire et semble apparenté à l'hémoglobine. R. FABRE.

Sur la casse des vins; FONZES-DIACON (*C. R.*, t. **164**, p. 650; 4.1917). — La vinification moderne, par les sol. sulfureuses de phosphate d'AzH^3, prédispose les vins à la casse blanche ou phosphatée ferrique. Ce défaut est atténué par l'ac. citrique ou oxalique qui est toxique. R. FABRE.

Etat colloïdal du camphre dans l'eau en présence de l'huile camphrée. Conséquences biologiques et thérapeutiques; H. BORDIER et **G. ROY** (*C. R.*, t. **164**, p. 648; 4.1917). — L'huile camphrée, en présence de l'eau et du sérum sanguin donne une pseudosolution de camphre. Celui-ci passe dans le sang à l'état colloïdal, d'autant plus facilement que $T = 37°$, et c'est sous cette forme physique qu'il est amené aux organes. R. FABRE.

A propos des phénols camphrés; H. LAJOUX (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 79-80; 7.1917). — Demande de priorité dans l'étude des comp. liquides de camphre et de phénols.

R. FABRE.

La pelletiérine et la IXe édition de la pharmacopée des États-Unis; Ch. TANRET (*Journ. de Ph. et de Ch.*, (7), t. **15**, p, 158-159, 3.1917). — Les quatre alcaloïdes du grenadier, pelletiérine, isopelletiérine, pseudopelletiérine, méthylpelletiérine, sont décrits dans cette pharmacopée sous le nom de punicines. Demande de rectification. R. FABRE.

La loi d'action de masses régit-elle les réactions diastasiques? O. BAILLY (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 161-167; 9.1917 et *C. R.*, t **165**, p. 248; 8. 1917). — L'action chimique proport. à la masse du corps décomposé ou au produit des masses des corps réagissant, peut être étudiée en considérant soit les vitesses, soit les états d'équilibre des réactions. L'auteur étudie les équilibres chimiques diastasiques s'effectuant en milieu homogène en se basant sur les réactions de synthèse et d'hydrolyse des glucosides par les glucosidases. L'exemple choisi est la formation du méthylglucoside β (voir Bourquelot et Verdon, *Bull.* (4), t. **13**, p. 763 et 1022) *a.* mol. CH^3OH agissent sur *b.* mol. $C^6H^{12}O^6$, pour donner le

glucoside et c. mol. H^2O. Quand le système atteint son état d'équilibre, pour une T donnée, il a disparu x mol. glucose, et nous savons qu'on peut écrire : $\frac{(a-x)(b-x)}{x(c+x)} = K$. K est déterminé dans une exp. préalable; on calcule x et l'on constate que les valeurs déduites du calcul concordent avec les valeurs expérimentales, avec une exactitude comparable à celle que l'on observe dans les exp. d'éthérification. Cette réaction diastasique est donc régie par la loi d'action de masse. R. FABRE.

Albuminurie provoquée par lavement d'épreuve de blancs d'œuf et réaction des précipitines spécifiques sur l'urine; **Ch. HOLLANDE** et **H. LEVRAT** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 193-199; 10.1917).

Glycosurie compliquée de maltosurie et de dextrinurie; **GAILLARD** et **FABRE** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 129-137; 8.1917). — Examen d'urines intéressantes par suite de la présence, à côté du glucose, de maltose et de dextrine en quantités notables. Ce fait, rarement signalé, pourrait permettre d'expliquer les divergences fréquentes que l'on constate dans les dosages de sucre urinaire, selon que l'on utilise la méthode polarimétrique ou le proc. par réduction. R. FABRE.

Contribution à l'étude des liquides pathologiques d'apparence chyleuses; 3e Urines chyliformes; **G. PATEIN** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 230-235; 10.1917).

Les urines chyleuses dans la filariose; **H. PECKER** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 139-143; 8.1917).

Hématuries d'origine parasitaire : Bilharziose, néphrites; **R. GUYOT** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 8-18; 7.1917).

Le parasitisme chez les travailleurs coloniaux indochinois; **F. GRANEL** et **P. CAMBOULIVES** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 167; 9.1917).

Essai toxicologique des eaux d'alimentation dans les laboratoires de campagne (marche systématique pour la diagnose rapide des poisons minéraux et organiques); **F. MARTIN** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 205-211 et 235-241; 10.1917).

Etude sur l'essai de la magnésie calcinée; A. ASTRUC (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 65-77 et 110-115; 8.1917). — Les magnésies calcinées ne répondent pas aux exigences du Codex. Elles contiennent toujours 3 à 4 0/0 H^2O, des traces de carbonates, sulfates et chlorures. Pour rechercher et doser CaO, il faut opérer la pptation par l'oxalate d'Am en liq. acétique, diluée et froide, pour éviter la form. d'oxalate de Mg insol. en sol. concentrée. R. FABRE.

Tableau de l'analyse des produits alimentaires sucrés. Sirops, confitures, miels, etc.; H. LAJOUX et L. ROMNET (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 199-205; 10.1917). — Tableau, destiné à servir de memento dans l'analyse de ces produits, où sont indiquées les opérations à effectuer : prép. des sol., examens polarimétriques, dosage des sucres réducteurs, recherche et dosage de la dextrine. R. FABRE.

Recherche des alcaloïdes dans l'urine et, plus particulièrement, recherche de l'émétine; M. FRANÇOIS (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 211-217; 10.1917). — L'urine, défequée à 1/10 par l'acétate neutre de Pb, donne, sans crainte d'émulsion, un résidu alcaloïdique pur, par agitation avec un solvant organique ($CHCl^3$, éther, etc.). On redissout l'alcaloïde dans l'eau acidulée, et l'on effectue les réactions générales des alcaloïdes, puis les réactions spécifiques de chacun d'eux. Dans le cas de l'émétine, on utilise le réactif sulfo-molybdique (col. bleu indigo), et MnO^4K en sol. SO^4H^2 conc. (col. violette). R. FABRE.

Le dosage du chlore dans le sérum sanguin et dans les liquides albumineux de l'organisme; M. LAUDAT (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 168-171; 9.1917). — Les combinaisons organiques sont détruites par l'action simultanée de NO^3H et de MnO^4K. 5 cc. sérum sont additionnés de 10 cc. NO^3Ag $n/10$, 6 cc. sol. sat. MnO^4K, 10 cc. NO^3H; on chauffe quelques minutes à obtention de liquide clair. On titre l'excès d'Ag par KCNS $n/10$ en prés. d'alun de fer. R. FABRE.

Sur le dosage du glucose dans le sang; BANZIL et BOYER (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 171-179; 9.1917). — Le sang, recueilli sur NaF, est déféqué par CH^3CO^2H et SO^4Na^2. Le liquide obtenu est traité par la liqueur cupro-sodique, et le Cu résiduel est titré par cupricyanimétrie. R. FABRE.

Préparation simplifiée du réactif à la phénolphtaléine pour la recherche du sang dans les urines; Ed. JUSTIN-MUELLER (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 20; 7.1917). — Emploi de l'hydrosulfite de Na au lieu du Zn dans la prép. du réactif de Meyer.

R. FABRE.

Procédé de recherche du sang dans l'urine, les matières fécales et les liquides pathologiques; THEVENON et **ROLLAND** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 18-20; 7.1917). — Basé sur la col. violette que prend le pyramidon en liqueur acétique en présence des oxydants. On emploie 4 cc. urine, 4 cc. sol. pyramidon à 5 0/0 alcool, 6 gouttes CH^3CO^2H 1/3 et 6 gouttes H^2O^2.

R. FABRE.

Tannate de gélatine: E. CHOAY (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 137-139; 8.1917). — Poudre blanche, insipide, peu sol. H^2O, sol. en rouge brun dans les alcalis, obtenue par pptation d'une sol. diluée de gélatine par le tannin, possédant les propr. thérapeutiques de ses composants. R. FABRE.

Les paquets, les cachets, les comprimés et la pharmacie; M. FRANÇOIS (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **13**, p. 341-357; 6.1916).

Les comprimés. Avantages et inconvénients. Fabrication. Dosage. Analyse; R. VOIRY (*Journ. de Ph. et de Ch.*, (7), t. **14**, p. 171-183; 9.1916).

Sur le self-diffuseur à anhydride sulfureux pour la désinsectation et la dératisation des tranchées, des cales de navire et des locaux habités: C. GALAINE et **C. HOULBERT** (*C. R.*, t. **162**, p. **363**; 3.1916). — Description d'appareil.

M. SOMMELET.

Sur un nouveau dispositif de filtration rapide des eaux alimentaires, après leur épuration par le procédé Lambert-Laurent; C. GALAINE et **C. HOULBERT** (*C. R.*, t. **164**, p. 121; 1. 1917).

Sur la récupération des déchets et issues des centres d'abat des armées; M. APPAIX (*Journ. de Ph. et de Ch.*, (7), t. **14**, p. 326-330; 12.1916).

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1917

PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES

Composée de

MM. DE LAIRE, FREUNDLER, MEUNIER, DELÉPINE, *rapporteur*,

du Président et du Secrétaire général.

MESSIEURS,

Le budget de 1917 se présente avec des totaux sensiblement plus élevés qu'en 1916, l'augmentation étant de près de 10.000 fr., soit 64,361 fr. 57 en 1917, contre 54.657 fr. 54 en 1916. Cette augmentation ne correspond malheureusement pas à une activité parallèle, bien que nous ayons à noter quelques symptômes favorables qu'une discussion sommaire des différents articles va faire ressortir.

Recettes. — Les recettes extraordinaires forment toujours un appoint sérieux, soit 14.891 fr. Il convient de signaler dans ce chapitre le don de 5.000 fr. de nos présidents, MM. de Laire, Pascalis et Poulenc que nous sommes heureux de remercier ici au nom de la Société; remercions aussi le Syndicat des Produits chimiques qui nous verse toujours fidèlement sa subvention. Dans les recettes extraordinaires figure une somme non négligeable de 2.801 fr. 60, qui représente un bénéfice inespéré sur le remploi d'un certain nombre de titres sortis à des tirages.

C'est seulement pour écriture que le solde en espèces disponibles au 1er janvier 1917 figure sous la rubrique des recettes extraordinaires; il est cependant consolant de constater, au dernier article de notre budget, que ces espèces disponibles sont, au 31 décembre, de 9.254 fr. 21 plus élevées qu'au début de l'année.

Il reste 49.470 fr. 57 pour les recettes ordinaires. Mais, de cette somme, il convient de déduire les arrérages du legs Adrian et ceux de la fondation Charles Friedel, soit 5.528 fr. 55 qui ne font qu'effleurer notre caisse, car, en raison de leur destination particulière, on les voit ressortir en dépenses pour une égale valeur.

La fondation Charles Friedel apparaît ici pour la première fois ; le chiffre inscrit dans ce rapport n'en représente pas le vrai revenu annuel, car le capital ne nous en fut versé qu'au cours du premier trimestre de 1917. Ajoutons même, qu'en réalité, il y eut un peu plus de 3.528 fr. 55 à toucher, car conformément aux vœux du généreux donateur anonyme dont nous saluons ici la mémoire avec reconnaissance, un dixième du revenu doit être capitalisé pour accroître le fonds même ; le chiffre ci-dessus comporte la retenue du dixième en question. Celui-ci fut ajouté au capital et le tout nous a permis de contribuer au succès du troisième emprunt de la Défense nationale, par une souscription de plus de 100.000 fr. L'année prochaine, le revenu de la fondation Charles Friedel sera de 5.853 fr. Le don magnifique qui nous a été fait a été, en même temps qu'une bonne action envers notre Société, une bonne action pour notre pays dont se fut certainement réjoui le donateur.

Les arrérages du legs Adrian et de la fondation Charles Friedel mis hors de compte, le reste des recettes ordinaires, soit 44.212 fr. 02 représente le résultat véritable de l'activité de la Société chimique ; en augmentation assez sérieuse sur l'année précédente, cette somme se décompose :

1° En intérêts divers atteignant 11.162 fr. 72, contre 11.490 fr. 34 en 1916, la diminution étant due à l'accroissement des impôts sur les coupons ;

2° En 19.622 fr. pour les droits d'entrée et les cotisations, contre 15.656 fr. en 1917 ;

3° En 13.157 fr. 30, pour le compte dit du *Bulletin*, contre 11.933 fr. 10 en 1917.

Ces deux derniers articles se présentent sous un aspect réellement encourageant ; non seulement nous avons recruté 27 membres de plus qu'en 1916, mais encore le nombre de ceux qui se sont acquittés de leurs cotisations, non compris les 35 membres nouveaux, est passé de 534 à 636. Les abonnements et ventes diverses au profit du *Bulletin*, ont également eu un meilleur rendement qu'en 1916.

Dépenses. — Toute une série de dépenses afférentes au fonctionnement de la Société, de ses réunions, de la bibliothèque, etc.,

forment un total de 12.152 fr. 95, ayant augmenté de 729 fr. 45 par rapport à 1916. La majeure partie de cette augmentation incombe aux frais du centenaire de Charles Gerhardt qui ont été de 1.606 fr. 40 en 1917, contre 683 fr. 70 en 1916 ; si elle n'atteint pas la différence de ces deux dernières sommes, c'est qu'il y a eu absence de certaines dépenses, comme la reliure, et que d'autres frais, comme les abonnements aux journaux étrangers, n'ont pu atteindre leur plein en raison de la prohibition actuelle d'entrée des publications ennemies. En réalité, il faut nous attendre à de nouvelles et sérieuses charges dans les dépenses de cet ordre, soit qu'on veuille liquider l'arriéré, soit qu'elles augmentent par elles-mêmes.

Sur les réserves, il n'y a naturellement rien à dire, si ce n'est que nous avons continué à observer les sages mesures décidées antérieurement.

Le compte dépenses du *Bulletin* est plus faible que l'année précédente de près de 4.000 fr. (24.719 fr. 91 contre 28.527 fr. 94), mais, en vérité, cette différence est illusoire, car nous nous sommes servis de papier acheté antérieurement pour une somme précisément à peu près égale à 4.000 fr. et il faut tenir compte que le *Bulletin* de 1917 a eu moins de pages encore qu'en 1916. C'est dire qu'avec le développement normal du *Bulletin*, nous risquons de voir s'agrandir sérieusement nos dépenses de ce côté.

Quoi qu'il en soit, les comptes laissent en espèces disponibles au 31 décembre 1917 une somme de 15.843 fr. 51, supérieure de 9.254 fr. 21 à celle du commencement de l'année. Il n'y a donc pas eu de déficit au sens même du mot, mais il faut se rappeler que nous avons bénéficié de l'avance de papier mentionnée plus haut et d'une sortie inattendue d'un lot de titres qui ont été réemployés à un prix d'achat fort inférieur au taux de remboursement, d'où une récupération de près de 7.000 fr. Un *Bulletin* normal nous aurait conduit au déficit.

Il faut donc espérer que, cette année, le cri d'alarme poussé l'an dernier pour inviter nos membres à se mettre en règle avec notre trésorier sera entendu par un plus grand nombre encore qu'en 1917 et que nous aurons la satisfaction de constater une nouvelle accentuation des cotisations recouvrées.

Comme les années précédentes, notre trésorier s'est occupé de faire fructifier les espèces disponibles et celles des réserves par des achats de bons de la Défense nationale à courte échéance. On a vu que cela nous rapporte des sommes non négligeables.

Portefeuille. — Pas de changement, le remploi des titres sortis ayant été immédiat.

La Commission vous propose de bien vouloir ratifier les comptes qu'elle vous soumet et, en terminant, elle vous prie de vous joindre à elle pour remercier chaleureusement notre dévoué trésorier, M. Chenal, qui gère si habilement notre bien.

Le Rapporteur :

DELÉPINE.

COMPTES DE L'EXERCICE 1917

Recettes ordinaires.

			fr.	c.
Cotisations de 1917 et droits d'entrée :				
35 droits d'entrée	350	»		
444 cotisations à 25 francs	11 100	»		
227 cotisations à 36 francs	8 172	»		
			19 622	»
Rentes sur l'État et intérêts des obligations			10 590	40
Arrérages rentes, legs Adrian			2 000	»
Arrérages rentes, fondation Charles Friedel			3 528	55
Intérêts sur bons Défense Nationale			375	»
Intérêts sur comptes courants			197	32
Compte du *Bulletin :*				
Annonces	1 100	»		
Abonnements	9 841	50		
Vente de tables	367	20		
— d'années et nos divers	1 848	60		
			13 157	30
			49 470	57

Recettes extraordinaires.

Don de MM. de Laire, Pascalis et Poulenc	5 000	»
Subvention du Syndicat des Produits chimiques	100	»
Rachat de cotisations Chédeville, à Montereau	400	»
Bénéfices sur remploi de titres sortis aux tirages	2 801	60
Espèces disponibles au 1er Janvier 1917	6 589	40
	64 361	57

Dépenses ordinaires.

	fr.	c.
Indemnité au Secrétaire général	500	»
Appointements du Rédacteur en chef	4 000	»
— de l'agent	1 200	»
— du bibliothécaire	700	»
Loyer	2 100	»
Service de la salle	250	»
Contributions et assurances	193	55
Gratifications diverses	320	»
Frais de recouvrement, de correspondance, etc.	419	15
Centenaire de Charles Gerhardt	1 606	40
Impressions diverses, librairie, circulaires, etc.	193	75
Abonnements aux journaux	305	35
Droits de garde de titres	164	75
Remboursement de jetons de présence	200	»
Réserve pour le prix triennal Schützenberger	166	65
— le prix biennal Nicolas Leblanc	250	»
— le prix Adrian	2 000	»
— la fondation Charles Friedel	3 528	55
— les tables décennales	5 000	»
— provenant de rachat de cotisations	400	»
Annuité pour tables décennales	300	»

Compte du *Bulletin* :

Impression du *Bulletin*, factures Dupont.			15 913	90	
Frais d'expédition des Bulletins et extraits, convocations aux séances :					
Factures Dupont	1 268	66			
— Masson	663	70			
			1 932	36	
Honoraires des rédacteurs			5 223	65	
Tables annuelles			1 650	»	
					24 719 91
					48 518 06
Espèces disponibles au 31 Décembre 1917					15 843 51
					64 361 57

Portefeuille de la Société.

La Société possède :

368 Obligations du chemin de fer du P.-L.-M.
82 — — d'Orléans.
141 — — de l'Etat.

Rente française 3 0/0; 1 700 francs.
— 3 0/0 (legs Adrian); 2 000 francs.
— 4 0/0 fondation Charles Friedel; 5 853 francs.

et en nue propriété :

1 200 francs de rente 3 0/0 (legs Rigout).

La Société possède en outre 2 actions de l'Hôtel des Sociétés savantes.

Ces titres sont déposés au Comptoir national d'Escompte de Paris.

Réserves.

Pour tables décennales :

	fr.	c.
20 obligations Chemins de fer P.-L.-M., prix d'achat.	8 238	50
550 francs rente française 5 0/0, prix d'achat.....	9 597	50
Solde en espèces	6 164	»
	24 000	»
Pour le prix triennal Schützenberger	666	65
— biennal Nicolas Leblanc	1 000	»
— Adrian	5 500	»
Pour la fondation Charles Friedel.....	3 528	55
Annuités tables décennales.....	1 200	»
Rachat de cotisations.....	800	»
	36 965	20

Compte matières.

VOLUMES RESTANT EN DÉPÔT CHEZ M. MASSON.

Années :	1899.	1900.	1901.	1902.	1903.	1904.	1905.	1906.
Il restait..	134	120	134	86	43	5	47	118
Gratis....	»	»	»	»	»	»	»	»
Vendu...	1	2	2	2	1	»	1	1
Il reste ..	133	118	132	84	42	5	46	117

Années :	1907.	1908.	1909.	1910.	1911.	1912.	1913.	1914.	1915.	1916.
Il restait..	101	77	181	147	201	194	172	155	427	500
Gratis....	»	1	1	1	1	1	2	2	2	4
Vendu...	1	1	1	3	2	1	1	3	14	14
Il reste ..	100	75	179	143	198	192	169	150	411	482

TABLES.

	1re série.	2e série.	3e série.	4e série.
Il restait.....	280	753	724	822
Gratis.....	»	»	»	»
Vendu.....	1	5	6	6
Il reste	279	748	718	816

CONFÉRENCES.

	I	II	III
Il restait.....	7	11	334
Vendu.....	»	»	»
Il reste.....	7	11	334

CINQUANTENAIRE.

Il restait.....	183
Vendu.....	»
Il reste.....	183

BUDGET PRÉVISIONNEL POUR L'ANNÉE 1918

Recettes.

	fr.	c.
Cotisations et droits d'entrée	18 000	»
Rentes sur l'État	2 250	»
Arrérages legs Adrian	2 000	»
Arrérages fondation Charles Friedel	5 853	»
Intérêts sur obligations et comptes courants	8 500	»
Abonnements Masson	10 000	»
Annonces	1 060	»
TOTAL des recettes	47 663	»

Dépenses.

	fr.	c.
Indemnité du Secrétaire général	500	»
Appointements du Rédacteur en chef	4 000	»
— de l'agent	1 500	»
— du bibliothécaire	700	»
Loyer	2 100	»
Service de la salle	250	»
Contributions et assurances	200	»
Gratifications diverses	420	»
Frais de recouvrement, de correspondance, etc.	450	»
Impressions diverses, circulaires, enveloppes, etc.	200	»
Abonnements aux journaux	500	»
Droits de garde	150	»
Remboursement de jetons de présence	250	»
Réserve pour le prix triennal Schützenberger	166	65
— biennal Nicolas Leblanc	250	»
Versement arrérages prix Adrian	2 000	»
Réserve pour fondation Charles Friedel	5 268	»
Réserve pour augmentation du capital de la fondation Charles Friedel	585	»
Compte Bulletin :		
Imprimerie Dupont	17 000	»
Honoraires des Rédacteurs	8 000	»
Achat de papier (1)	15 142	45
Tables annuelles	1 650	»
TOTAL des dépenses	61 282	10

(1) Une partie seulement de ce papier, la moitié environ, sera utilisée en 1918.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 FÉVRIER 1918.

Présidence de M. C. POULENC, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Analyse des mélanges fulminants pour amorces, renfermant du fulminate de mercure.

MM. P. NICOLARDOT et J. BOUDET exposent leur méthode d'analyse des mélanges fulminants renfermant du fulminate de mercure. Elle est fondée sur l'emploi de sels ammoniacaux, dont la pureté est par suite facile à établir par simple calcination, le sulfhydrate d'ammoniaque et le sulfite d'ammoniaque. Elle permet d'opérer sur de très petites quantités, une ou deux amorces tout au plus, en dosant toutes les substances (sulfure d'antimoine, nitrate ou chlorate de potasse, poudre de verre) qui sont ajoutées, à l'heure actuelle, par nos ennemis au fulminate.

SÉANCE DU VENDREDI 8 MARS 1918.

Présidence de M. POULENC, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est présenté pour être membre non résidant :

M. Clifford Steele REDFIELD, ingénieur chimiste, à Trenton, P. O. Box 502, N. J. (U. S. A.), présenté par MM. VALEUR et MARQUIS.

Un pli cacheté (n° 223) a été déposé le 3 mars 1918 par MM. A. MAILHE et F. de GODON.

M. le Président annonce dans les termes suivants la mort du sénateur Astier :

Messieurs,

Bien qu'il ne fit pas partie de la Société Chimique de France, la disparition de M. le sénateur Astier ne saurait laisser indifférente notre Compagnie où il comptait de très nombreux amis.

Sa sympathie à notre égard s'est manifestée à plusieurs reprises par des dons importants qu'il nous fit attribuer, en qualité de Président du Comité français des expositions à l'étranger, sur les reliquats de la classe 87 des produits chimiques. Je suis assuré d'être l'interprète de tous en adressant à la mémoire de cet ami fidèle un dernier et reconnaissant adieu.

M. le Président fait part de la mort du général Zaboudski, membre de la Société, assassiné au commencement de mars 1917 sur le pont Litiénich, à Pétrograd.

M. Haller se fait l'interprète de Mme Istrati qui remercie la Société chimique de France de l'hommage rendu à la mémoire de son mari.

M. Delépine dépose sur le Bureau un exemplaire de l'opuscule qu'il vient de publier dans le Bulletin des Sciences pharmacologiques « *La Biographie de Charles Tanret, suivie de la liste de ses publications* », d'un point de vue plus spécialement pharmaceutique.

Recherche et dosage du mercure libre dans le fulminate de mercure.

MM. P. Nicolardot et J. Boudet ont procédé à l'analyse immédiate de divers fulminates de mercure à l'aide de l'hyposulfite d'ammonium. Ils ont pu par cette méthode d'analyse mettre en évidence la présence de mercure libre et doser ce mercure entraîné par le fulminate au cours de sa préparation. Il n'y a aucune corrélation entre la couleur du fulminate et sa teneur en mercure libre.

M. Marqueyrol présente quelques observations au sujet des communications de M. Nicolardot relatives à l'analyse des matières fulminantes et au dosage du mercure libre dans le fulminate de mercure.

L'analyse des matières fulminantes est une opération familière à tous les chimistes qui se sont occupés de la fabrication et de la vérification des charges d'amorces ou de détonateurs. Il existe déjà, pour faire cette analyse, plusieurs méthodes qui donnent de bons résultats. M. Marqueyrol reproche à la méthode préconisée par M. Nicolardot d'avoir été établie en étudiant une composition particulièrement simple employée depuis longtemps par les fabricants d'amorces et de manquer totalement de généralité (1). Il ne faut pas perdre de vue en effet que les poudres fulminantes peuvent renfermer des dérivés nitrés (trinitrotoluène, acide picrique, tétryl, etc.), des sels de plomb (ferrocyanure, sulfocyanure, etc.). Au Laboratoire central des poudres, on emploie depuis très longtemps une méthode d'analyse plus générale, plus simple et tout aussi précise que le procédé indiqué par M. Nicolardot. Cette méthode sera décrite avec quelques détails dans une prochaine note de MM. Marqueyrol et Loriette. Aujourd'hui, M. Marqueyrol se contente d'indiquer les principes de cette méthode qui repose d'ailleurs entièrement sur des propriétés connues. La matière est d'abord traitée par l'éther pur anhydre qui dissout les produits organiques nitrés. Le résidu est épuisé par l'eau; l'extrait aqueux est analysé par les méthodes ordinaires; enfin le résidu insoluble dans l'éther et dans l'eau est traité par une solution à 5 0/0 environ de KCy qui dissout le fulminate de mercure. Par électrolyse de la solution cyanurée, on dépose le mercure sous forme de miroir adhérent qu'on lave facilement. Dans le résidu final, après traitement au cyanure, on cherche l'acide azothydrique et on dose les différents éléments par les méthodes ordinaires.

Ces indications ne sauraient d'ailleurs constituer qu'un guide pour le chimiste, qui pourra modifier la méthode suivant les circonstances. Il ne faut pas songer, en effet, à établir dans tous ses détails une méthode d'analyse de mélanges aussi complexes et aussi variables.

M. Marqueyrol fait ensuite remarquer que la présence du mercure libre dans le fulminate de mercure peut être mise en évidence au moyen de KCy et que les proportions de mercure libre sont insignifiantes quand le fulminate est fabriqué convenablement avec des rendements élevés par les procédés modernes.

(1) Voir pour l'analyse du même mélange : *Zeit. f. das gesamte Schiess und Sprengstoffwesen*, 1911, p. 201, traduit dans le *Moniteur Scientifique du Dr Quesneville*, 1911, p. 734. — Le Dr Hagen dose également le mercure à l'état de sulfure.

MM. Nicolardot et Boudet, en réponse aux critiques de M. Marqueyrol dont aucune ne s'adresse à la valeur scientifique de leur méthode, et qui peuvent se résumer ainsi — M. Marqueyrol a proposé, avant eux, une méthode plus générale et plus précise, sans la publier; le sujet lui paraît par suite complètement épuisé — insistent sur les points suivants.

Il a échappé à M. Marqueyrol qu'il s'agissait d'une méthode s'appliquant à l'examen d'une, ou tout au plus, de deux amorces provenant des munitions ennemies. Dans ce cas sa méthode, qui est loin d'être générale, comme l'affirme cet ingénieur, est inapplicable.

M. Marqueyrol se réfute d'ailleurs lui-même puisqu'il reconnaît qu'on ne peut pas « songer à établir dans tous ses détails une méthode d'analyse de mélanges aussi complexes et aussi variables ».

C'est précisément pour cela que MM. Nicolardot et Boudet ont établi une méthode s'appliquant au cas qui se présente le plus fréquemment dans l'étude des munitions ennemies, celui indiqué par eux, et permettant l'analyse des petites quantités dont on dispose. Des chimistes analystes avertis ne confondront jamais la méthode de MM. Nicolardot et Boudet avec celle du Dr Hagen, citée par M. Marqueyrol, méthode qui est d'ailleurs dans le cas étudié par ce chimiste, préférable à la méthode générale de M. Marqueyrol.

Enfin MM. Nicolardot et Boudet n'ont pas dit que l'on ne pouvait pas dissoudre le fulminate avec les cyanures alcalins ; ils ont tenu simplement à montrer, en employant un produit moins nocif que le cyanure et ne laissant aucun résidu par calcination, qu'il n'y avait aucune corrélation entre la couleur du fulminate et la teneur en mercure libre, même en se plaçant dans les plus mauvaises conditions de fabrication de façon à exagérer la proportion de mercure libre, entraîné par le fulminate.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 13. — Action de l'acide bromhydrique sur la cinchonine et sur ses isomères : la cinchoniline, la cinchonigine et l'apocinchonine ; par M. E. LÉGER.

(8.2.1918)

En faisant agir HBr sur la cinchonine, Zd. H. Skraup obtint le bibromhydrate d'une base formée par addition de HBr à la cinchonine : l'hydrobromocinchonine $C^{19}H^{23}BrN^{2}O$ (1). Il m'a paru intéressant de rechercher comment se comporterait HBr vis-à-vis des isomères de la cinchonine, se formerait-il un seul et même composé ou obtiendrait-on des produits d'addition différents?

En 1899, Skraup (2) annonça que la cinchoniline (α-isocinchonine), traitée par HBr 14 fois normal, fixe cet acide plus lentement que ne le fait la cinchonine, mais que le produit d'addition est le même dans les deux cas; cette opinion n'est appuyée par aucune preuve expérimentale.

En 1900, le même auteur, en collaboration avec H. Copony et G. Medanich (3), fit agir, au B.-M., HBr sur la cinchonigine (β-isocinchonine) et obtint le bibromhydrate d'une base hydrobromée fusible à 174°. L'hydrobromocinchonine, selon les mêmes auteurs, fondrait à 175° et le mélange des deux bases à 174°,3. Ils concluent à l'identité des deux bases hydrobromées.

Cependant, en 1901, F. Langer (4), constate que l'hydrobromocinchonine dont il donne une bonne analyse, fond à 182°, ce qui est en contradiction avec les données de Skraup, Copony et Médanich qui indiquent 175° comme point de fusion de cette base.

En 1904, Skraup et R. Zweiger (5), ayant fait agir, de nouveau, HBr sur la cinchoniline (α-isocinchonine) obtinrent cette fois une base hydrobromée fusible à 187-188°, nombre qui, disent-ils, diffère à peine de celui qui exprime le point de fusion de l'hydrobromocinchonine ; ceci entrainerait comme conclusion l'identité de l'hydrobromocinchoniline et de l'hydrobromocinchonine.

(1) *Ann. Chem.*, t. **201**, p. 291.
(2) *Mon. f. Ch.*, t. **20**, p. 585.
(3) *Mon f. Ch.*, t. **21**, p. 512.
(4) *Mon. f. Ch.*, t. **22**. p. 151.
(5) *Mon. f. Ch.*, t. **25**, p. 894.

Pour tirer une telle conclusion, il est clair que Skraup et Zweiger font état du point de fusion 182° trouvé par Langer pour l'hydrobromocinchonine et abandonnent le point de fusion 175° que Skraup, Copony et Medanich ont obtenu pour ce même composé.

Rappelons que ces derniers auteurs ont trouvé 174° pour le point de fusion de l'hydrobromocinchonigine. Si donc, leurs dernières expériences permettent presque de supposer qu'il y a identité entre l'hydrobromocinchonine et l'hydrobromocinchoniline (en ne considérant que les points de fusion), l'hydrobromocinchonigine qui fond à 174°, c'est-à-dire 13 à 14° plus bas que les deux autres bases, devrait être un composé différent. On voit donc que le point de fusion constitue un caractère insuffisant pour identifier ou différencier les composés d'addition de HBr avec la cinchonine ou avec ses isomères. J'ai, en conséquence, repris cette étude en faisant intervenir surtout, comme caractère distinctif, les pouvoirs rotatoires des bibromhydrates des bases hydrobromées.

Bibromhydrate d'Hydrobromocinchonine.

A l'exemple de V. Cordier et V. Löwenhaupt (1), j'ai chauffé pendant 8 h. dans un ballon placé sur le B.-M. 25 gr. de bibromhydrate de cinchonine, préparé avec de la cinchonine purifiée par le procédé Jungfleisch et Léger (2) ne contenant pas plus de 1 0/0 d'hydrocinchonine, avec 250 gr. de HBr distillable à 126° (dens. 1.49) et 1 gr. de phosphore rouge. Les cristaux déposés furent, après 12 h., recueillis sur amiante (poids 16 gr.) lavés avec HBr, puis avec de l'alcool à 90°.

Ces cristaux étant assez peu solubles, même à chaud, il est nécessaire, pour les purifier, de procéder à une cristallisation systématique. Pour cela, on verse sur le sel contenu dans un ballon une quantité d'alcool à 50° bouillant insuffisante pour tout dissoudre. On laisse déposer et filtre. On refroidit rapidement, ce qui provoque une cristallisation. L'eau mère, portée de nouveau à l'ébullition est versée sur le sel non dissous, ce qui amène la solution d'une nouvelle quantité de ce sel, après avoir laissé déposer, on filtre bouillant sur le premier dépôt cristallin. On refroidit rapidement; le dépôt cristallin augmente. Avec cette dernière eau mère on continue l'opération jusqu'à épuisement du sel primitif.

(1) *Mon. f. Ch.*, t. 19, p. 46.
(2) *C. R.*, t. 132, p. 828.

Avec une quantité relativement faible d'alcool à 50°, on arrive ainsi à faire recristalliser tout le produit. Une deuxième cristallisation systématique est souvent nécessaire pour achever la purification.

Ainsi obtenu, ce sel forme de petits cristaux incolores, anhydres. On peut y doser HBr salifiant en opérant ainsi :

0gr,25 à 0gr,30 de sel finement pulvérisé sont mis en suspension dans 8 cc. à 10 cc. d'alcool à 90° et l'on titre avec une solution $n/10$ de KOH en présence de phénolphtaléine.

On remarque que le sel, d'abord indissous, entre peu à peu en solution, puis il arrive un moment où la plus grande partie de la base hydrobromée se précipite sous forme d'aiguilles incolores, aplaties. La dissolution progressive du bibromhydrate s'explique par sa transformation en monobromhydrate plus soluble.

Analyse. — HBr salifiant. — Trouvé 30.46. — Calculé 30.17.

Pouvoir rotatoire. — 0gr,2983 de subst. séchée à 110° en dissolution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 17°, pour $l = 2$ décim. $a = +5°,93$; d'où $\alpha_D = +149°,1$.

Les eaux mères de la cristallisation, dans l'alcool à 50°, du bibromhydrate d'hydrobromocinchonine fournissent un bibromhydrate dont le pouvoir rotatoire n'est que peu inférieur à celui du premier sel déposé.

Pouvoir rotatoire. — 0gr,3160 de subst. séchée à 110°, en dissolution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 21°, pour $l = 2$ décim. $a = +5°,96$, d'où $\alpha_D = +141°,5$.

Nous verrons que la cinchonigine et l'apocinchonine fournissent, au contraire, en même temps que des dérivés hydrobromés identiques à l'hydrobromocinchonine, une seconde base hydrobromée moins active que celle-ci.

L'hydrobromocinchonine peut se combiner avec 2HI, 2HCl, $2NO^3H$ pour donner des sels cristallisés en prismes courts, peu solubles dans un excès de ces acides. Le biiodhydrate est jaune pâle, le bichlorhydrate et le biazotate sont incolores.

On obtient ces trois sels en ajoutant, à la base hydrobromée, un excès d'acide convenablement dilué.

Eau mère bromhydrique de la préparation de l'hydrobromocinchonine.

Selon V. Cordier et V. Löwenhaupt (1), cette eau mère renfermerait de la δ-cinchonine, de la cinchoniline et de la pseudo-

(1) *Mon. f. Ch.*, t. 19, p. 461.

cinchonine de O. Hesse, base qui, selon Arlt (1) ne serait autre que de l'hydrocinchonine impure.

Langer, d'autre part (2), n'a pu, dans cette eau mère, constater la présence de la δ-cinchonine, mais il y a rencontré des quantités non négligeables de cinchonigine (β-isocinchonine) ainsi que de la cinchoniline (α-isocinchonine) et une base fusible à 253°.

J'ai distillé cette eau mère dans le vide jusqu'à consistance de sirop clair ; celui-ci fut repris par un peu d'eau, ce qui permit de séparer un bibromhydrate cristallisé. Ce sel fut lavé avec un mélange de HBr (dens. 1,49) : 1 vol. et de H^2O : 3 vol.

La solution acide fut précipitée par NaOH, le mélange basique repris par l'alcool et la solution alcoolique bouillante additionnée de son volume d'eau. Par refroidissement, il se déposa de l'apocinchonine, mélangée d'un peu de base hydrobromée qui ne fut recueillie qu'après quelques heures.

L'eau mère alcoolique fut distillée dans le vide de façon à chasser l'alcool. Une masse basique poisseuse se déposa. En agitant le tout avec de l'éther, ce dissolvant s'empara d'un mélange de bases qui furent séparées de la façon suivante.

La solution éthérée, séchée sur SO^4Na^2 anhydre, fut distillée à faible volume. Après 12 h. on sépara un peu d'apocinchonine caractérisée par son succinate hexagonal (3) et on chassa l'éther restant. Le résidu fut saturé par HCl, ce qui fournit une cristallisation de chlorhydrate de cinchonigine qu'une deuxième cristallisation amena à l'état de pureté.

Pouvoir rotatoire. — $0^{gr},1526$ de subst. séchée à 110°, ont donné, à 19°, pour $l = 2$ décim. $a = -1°,32$; d'où $\alpha_D = -65°,2$.

L'eau mère de ce sel, additionnée de HI incolore en excès, fournit du biiodhydrate de cinchoniline mélangé de biiodhydrate d'une base hydrobromée.

La base régénérée de l'eau mère iodhydrique fournit un chlorhydrate basique dextrogyre dont le pouvoir rotatoire $\alpha_D = +121°,4$, pour $p = 0^{gr},597$. Ce pouvoir rotatoire est plus faible que celui du chlorhydrate de δ-cinchonine obtenu dans l'action de KOH sur le bibromhydrate d'hydrobromocinchonine $+169°,25$, mais la différence tient à plusieurs causes : d'abord la

(1) *Mon. f. Ch.*, t. **20**, p. 571.

(2) *Mon. f. Ch.*, t. **22**, p. 157.

(3) Pour cela, un peu de base est dissous, sur une lame de verre, avec 1 goutte de HCl $n/10$, on ajoute un cristal de succinate de sodium. Le précipité, d'abord huileux, devient cristallin par friction ; on l'examine au microscope.

faible quantité de produit obtenue ne m'a pas permis de le purifier suffisamment ; ensuite, on peut supposer qu'il renfermait un peu de chlorhydrate de cinchonigine, base lévogyre qui, comme on vient de le voir, se forme en même temps que la δ-cinchonine.

En limitant à 1 h. l'action de HBr (dens. 1.49) sur le bibromhydrate de cinchonine, le rendement en sel d'hydrobromocinchonine fut presque égal à celui obtenu dans l'opération ayant duré 8 h. (60 0/0 dans l'opération de 1 h., 64 0/0 dans celle de 8 h,).

Comme dans l'opération de 8 h., on obtient de la δ-cinchonine, de la cinchoniline, de la cinchonigine et de l'apocinchonine. La cinchoniline est plus abondante que dans le premier cas.

Le bibromhydrate d'hydrobromocinchonine, une fois formé, résiste énergiquement à l'action de HBr (dens. 1.49) ; c'est ainsi que $3^{gr},70$ de ce composé purent être chauffés pendant 12 h. à 100° avec 37 gr. de cet acide HBr sans subir de modifications notables.

Il a été possible de retrouver $3^{gr},30$ de produit non altéré. La quantité de base soluble dans l'éther ne dépassait pas $0^{gr},10$.

Bibromhydrate d'Hydrobromocinchoniline.

La cinchoniline provenant de 40 gr. de biiodhydrate est combinée avec 2HBr. La solution est évaporée à sec, dans le vide. La théorie indique qu'il doit se former ainsi 32 de bibromhydrate de cinchoniline.

Ce sel est chauffé, pendant 8 h. au B.-M. avec 320 gr. de HBr (dens. 1.49) et le traitement est continué comme dans le cas de la cinchonine.

Le bibromhydrate d'hydrobromocinchoniline ressemble complètement au sel correspondant d'hydrobromocinchonine. Comme ce dernier, il est anhydre. Le pouvoir rotatoire est presque le même dans les deux cas.

Analyse. — HBr saliflant : Trouvé 30.28 ; calculé 30.17.

Pouvoir rotatoire. — $0^{gr},2990$ de subst. séchée à 110°, en dissolution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 19°, pour $l = 2$ décim., $a = +5°.895$; d'où $\alpha_D = +148°$.

Eau mère bromhydrique de la préparation du bibromhydrate d'hydrobromocinchoniline.

L'eau mère bromhydrique est traitée comme celle du bibromhydrate d'hydrobromocinchonine. On sépare ainsi de l'apocin-

chonine, puis 2gr,45 de chlorhydrate de cinchonigine brut que l'on purifie par une seconde cristallisation.

Pouvoir rotatoire. — 0gr,1539 de subst. séchée à 110°, ont donné, à 18°, pour $l = 2$ décim., $a = -1°,28$; d'où $\alpha_D = -62°,68$ (1).

L'eau mère d'où s'est déposé le chlorhydrate de cinchonigine est additionnée de HI, ce qui provoque la cristallisation de biiodhydrate de cinchoniline impur, mélangé de biiodhydrate d'une base hydrobromée.

L'eau mère iodhydrique renferme de la δ-cinchonine que l'on isole en saturant par HCl la base mise en liberté par KOH et reprise par l'éther.

Pouvoir rotatoire du chlorhydrate de δ-cinchonine. — 0gr,1546 de subst. séchée à 110°, en solution dans 15 cc. d'eau additionnée de 1 mol. de HCl, ont donné, à 18°, pour $l = 2$ décim., $a = +3°,63$; d'où $\alpha_D = +176°,1$.

Eau de cristallisation. — 0gr,1681 de subst. ont perdu, à 110°, 0gr,0135 de H^2O, d'où H^2O 0/0, 8.03. — Calculé pour $C^{19}H^{22}N^2O + 1\ 1/2\ H^2O$ 7.55 0/0.

Bibromhydrate d'Hydrobromocinchonigine.

La production de ce composé se poursuit beaucoup plus lentement que celle des composés correspondants de la cinchonine et de la cinchoniline.

41 gr. de bromhydrate basique de cinchonigine, correspondant à 56 gr. de bibromhydrate, furent chauffés, pendant 8 h. au B.-M. avec 560 gr. de HBr (dens. 1.49) et 1 gr. de phosphore rouge. Aucun dépôt de cristaux ne s'étant formé, j'ai amorcé avec un peu de bibromhydrate d'hydrobromocinchonine, ce qui provoqua une cristallisation, d'ailleurs peu abondante.

Je plongeai alors dans l'eau bouillante le ballon contenant la matière, alors que jusqu'ici, comme dans les autres expériences, il n'avait été exposé qu'à la vapeur se dégageant du bain d'eau en ébullition. Je l'y maintins pendant 8 autres heures.

Le lendemain, je recueillis 20 gr. de cristaux. L'eau mère acide fut introduite dans un flacon bouchant à l'émeri et exposée, pendant 8 h. encore, dans une étuve chauffée à 110°. Après un repos de 12 h. je recueillis 7 gr. de cristaux. Je distillai alors, dans le vide, la moitié du liquide acide et, après 12 h. j'obtins 3 gr. de nouveaux cristaux.

(1) La chaleur a pour effet de faire baisser le pouvoir rotatoire du chlorhydrate de cinchonigine, c'est ainsi qu'un sel qui avait donné $\alpha_D = -66°,5$ ne donnait plus que $\alpha_D = -63°,89$ après exposition à l'étuve à 110°, pendant 5 h. Les deux valeurs sont rapportées au sel anhydre.

L'eau mère acide fut remise à l'étuve et y fut maintenue pendant 8 h., ce qui amena le dépôt de 10 gr. de cristaux. Après une nouvelle exposition de 8 h. à l'étuve, j'obtins encore 3 gr. de produit. La durée totale du chauffage avait été de 40 h.

La dernière eau mère acide fut concentrée dans le vide en consistance de sirop clair. En reprenant par un peu d'eau, il se sépara $2^{gr},80$ de bibromhydrate.

Toutes ces fractions, formant un total de 45 gr., furent réunies et purifiées par cristallisation dans l'alcool à 50°, en opérant comme pour le dérivé correspondant de la cinchonine.

Le bibromhydrate d'hydrobromocinchonigine ressemble au dérivé correspondant de la cinchonine. Comme ce dernier, il est anhydre.

Analyse. — HBr salifiant : Trouvé 29.85 ; calculé 30.17.

Pouvoir rotatoire. — $0^{gr},2987$ de subst. séchée à 110°, en dissolution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 19°, pour $l = 2$ décim. $a = +5°,93$, d'où $\alpha_D = +148°,5$.

Les eaux mères hydroalcooliques de la cristallisation de ce sel renferment le bibromhydrate d'une base hydrobromée qui est anhydre comme le précédent, mais dont le pouvoir rotatoire est sensiblement moins élevé.

Analyse. — HBr salifiant : Trouvé 30.29 ; calculé 30.17.

Pouvoir rotatoire. — $0^{gr},3007$ de subst. séchée à 110°, en dissolution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 22°, pour $l = 2$ décim. $a = 5°,1$, d'où $\alpha_D = +127°,3$.

Le sel de cinchonigine hydrobromée avait donné $+148°,5$. A côté de l'hydrobromocinchonigine, il se forme donc une autre base hydrobromée. Nous reviendrons plus loin sur cette base.

Eau mère bromhydrique de la préparation du bibromhydrate d'hydrobromocinchonigine.

Cette eau mère fut traitée comme celles des dérivés correspondants de la cinchonine et de la cinchoniline. On obtint ainsi : 1° de l'apocinchonine mélangée de base hydrobromée ; 2° de la cinchonigine inaltérée, isolée sous forme de chlorhydrate basique dont la quantité ne dépassait pas $0^{gr},50$ pour les 56 gr. de bibromhydrate de cinchonigine mis en œuvre.

Pouvoir rotatoire. — $0^{gr},1659$ de subst. séchée à 110° en dissolution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 20°, pour $l = 2$ décim. $a = -1°,43$ $\alpha_D = -64°,53$.

3° Un biiodhydrate très impur, contenant une base hydrobromée et dans lequel il me fut impossible de caractériser la cinchoniline ; 4° Un chlorhydrate basique, peu soluble, en très faible

quantité ($0^{gr},0695$). Cette prise d'essai, dissoute dans 15 cc. d'eau, donna une liqueur qui, examinée dans le tube de 2 décim. ne montra aucune déviation.

En résumé, cette eau mère bromhydrique renferme fort peu de chose, indépendamment d'un peu d'apocinchonine souillée de base hydrobromée. Ceci s'explique par la longue durée de la réaction qui a permis à celle-ci de se parachever en amenant la transformation presque totale de la cinchonigine en hydrobromocinchonigine.

Bibromhydrate d'hydrobromapocinchonine.

10 gr. d'apocinchonine sont chauffés, pendant 8 h. sur le B.-M. avec 100 gr. de HBr (dens. 1.515) renfermant 50 0/0 de HBr et $0^{gr},50$ de phosphore rouge. La base se dissout d'abord, puis le dépôt de cristaux commence après 2 h. de chauffage. Après 8 h. on recueille 7 gr. de cristaux. L'eau mère acide, distillée dans le vide, en fournit encore $4^{gr},50$.

Les deux produits sont réunis et le sel purifié par deux cristallisations systématiques dans l'alcool à 50°.

Ce bibromhydrate ressemble totalement aux sels analogues précédemment décrits; comme eux, il est anhydre.

Analyse. — HBr salifiant : Trouvé 30.22; calculé 30.17.

Pouvoir rotatoire. — $0^{gr},2994$ de subst. séchée à 110°, en dissolution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 16°, pour $l=2$ décim. $a=+5°,63$, d'où $\alpha_D=+141°$.

Ce nombre, étant quelque peu inférieur aux nombres obtenus pour les bibromhydrates précédents, soit $+148°,5$ pour celui d'hydrobromocinchonigine, je me suis demandé si je ne me trouvais pas en présence d'un mélange de bibromhydrates isomères.

Le sel qui avait donné $\alpha_D=+141°$ fut donc soumis à une nouvelle cristallisation systématique dans l'alcool à 50°, en mettant à part la première fraction.

L'eau mère hydroalcoolique de celle-ci servit à faire recristalliser le produit resté insoluble. Cette seconde fraction, qui renfermait une quantité de HBr conforme à la théorie, possédait également un pouvoir rotatoire très voisin de celui des bibromhydrates précédemment étudiés.

Analyse. — HBr salifiant : Trouvé 30.60; calculé 30.17.

Pouvoir rotatoire. — $0^{gr},2984$ de subst. séchée à 110°, en dissolution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 19°, pour $l=2$ décim. $a=+5°,76$; d'où $\alpha_D=+145°$.

Les premiers cristaux mis à part ont donné $\alpha_D=+133°,6$, nombre inférieur à $+141°$, ce qui est logique.

Du mélange des eaux mères alcooliques qui ont fourni les composés avec $\alpha_D = +141°$ et $+145°$, j'ai retiré un bibromhydrate d'une base hydrobromée à pouvoir rotatoire plus faible.

Analyse. — HBr salifiant : Trouvé 30.45; calculé 30.17.

Pouvoir rotatoire. — 0gr,2993 de subst. séchée à 110°, en dissolution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 19°, pour $l = 2$ décim. $a = +5°,133$; d'où $\alpha_D = +128°,6$.

Il est digne de remarque que les eaux mères hydroalcooliques de la cristallisation du bibromhydrate d'hydrobromocinchonigine renferment un bibromhydrate d'une base hydrobromée avec $\alpha_D = +127°,3$, c'est-à-dire un pouvoir rotatoire dont la valeur est sensiblement égale à celle du pouvoir rotatoire du composé que je viens de décrire. Il y a là une présomption en faveur de l'opinion qui consisterait à admettre qu'il s'agit ici d'un composé défini, stéréoisomère du bibromhydrate d'hydrobromocinchonine.

Eau mère bromhydrique de la préparation du bibromhydrate d'hydrobromapocinchonine.

Cette eau mère fut traitée comme celle du dérivé correspondant de la cinchonine avec la modification suivante.

Avant de saturer par HCl l'ensemble des bases solubles dans l'éther, on traite la solution chlorhydrique concentrée de ces bases par un excès de $ZnCl^2$ dissous dans un mélange à volumes égaux d'eau et de HCl. On obtient ainsi un chlorozincate cristallisé, peu soluble, qui se précipite; il est recueilli après 24 h. et lavé avec le mélange d'eau et de HCl à volumes égaux.

La liqueur acide retient le chlorozincate très soluble de δ-cinchonine et celui d'une base amorphe, lequel est aussi très soluble.

La décomposition du chlorozincate peu soluble par NaOH, en présence d'éther, permet d'isoler 1° de l'apocinchonine caractérisée par son succinate hexagonal; 2° de la cinchonigine qui fut isolée à l'état de chlorhydrate basique.

L'eau mère de ce sel donne, avec HI, un précipité cristallisé (quelques centigr.) qui, après lavage, est presque incolore. Il est constitué, pour la plus grande partie, par le biiodhydrate d'une base hydrobromée. La présence de la cinchoniline ne put être reconnue.

La liqueur acide qui a laissé déposer le mélange de chlorozincates peu solubles est traitée par NaOH en présence d'éther. Le mélange provenant de l'évaporation de la solution éthérée est

saturé par HCl ; il se forme du chlorhydrate basique de δ-cinchonine qui cristallise et n'est recueilli qu'après quelques jours.

L'eau mère de ce sel renferme le chlorhydrate amorphe, très soluble d'une base amorphe elle-même, dont aucun sel ne put être obtenu cristallisé ; je donnerai à cette base le nom de *cinchonirétine* (1).

Toutes ces bases ne se forment qu'en assez faible quantité. Pour les 10 gr. d'apocinchonine mis en œuvre, les rendements furent les suivants : 0gr,30 de chlorhydrate de cinchonigine, 0gr,30 de chlorhydrate de δ-cinchonine, 0gr,286 de cinchonirétine, et 0gr,40 d'apocinchonine.

La cinchonigine et la δ-cinchonine ont été caractérisées par les pouvoirs rotatoires de leurs chlorhydrates basiques.

Chlorhydrate de cinchonigine. — 0gr,1638 de subst. séchée à 110°, en dissolution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 17°, pour $l = 2$ décim. $a = -1°,38$, d'où $\alpha_D = -63°,9$.

Chlorhydrate de δ-cinchonine. — 0gr,1289 de subst. additionnés de 1 mol. de HCl, soit 3cc,5 de HCl N/10 et de H^2O q. s. pour 15 cc. ont donné, à 17°, pour $l = 2$ décim. $a = +2°,8$, d'où $\alpha_D = +163°$.

La cinchonirétine fut transformée en oxalate basique et la solution évaporée dans le vide sur SO^4H^2. Le dosage de l'acide oxalique par volumétrie indique qu'il s'agit d'un isomère de la cinchonine.

Analyse. — $C^2H^2O^4$: Trouvé 14.04 ; calculé 13.28.

N° 14. — Sur le mécanisme de la formation de certains isomères de la cinchonine et de leurs dérivés hydrohalogénés; par M. E. LÉGER.

(8.2.1918)

Nous avons vu que les quatre bases examinées dans le précédent mémoire peuvent fournir la même base hydrobromée quand on les chauffe avec HBr. Ce fait remarquable peut s'expliquer ainsi.

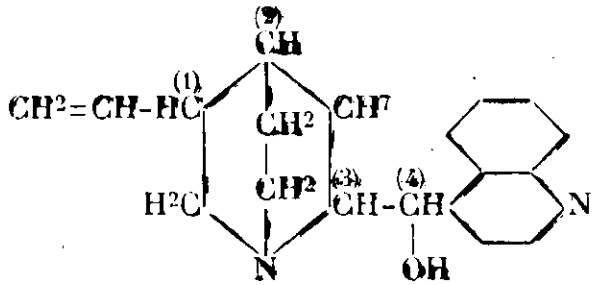
Si nous admettons, pour la cinchonine, la formule de constitution adoptée par P. Rabe et Bruno Böttchner (2) (formule I où

(1) La cinchonine, la cinchonigine et la cinchoniline, par un traitement semblable, donnent des bases ressemblant à la cinchonirétine. J'ignore si ces différentes bases, qui du reste ne se forment qu'en faible quantité, sont semblables ou différentes.

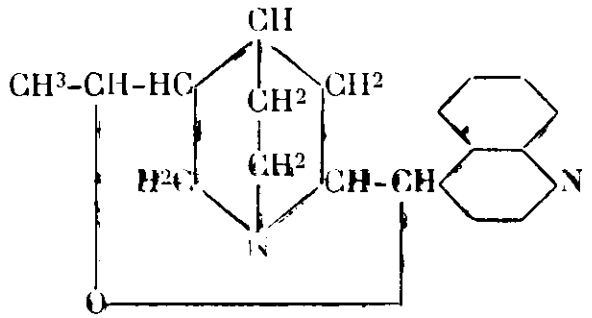
(2) *D. ch. G.*, t. 50, p. 127.

les nombres 1 à 4 indiquent les atomes de carbone asymétriques),

(I)



(II)



nous pourrons, avec ces auteurs, considérer la cinchonigine et la cinchoniline comme des bases stéréoisomères entre elles, bases dérivées d'une oxydihydrocinchonine par perte de H^2O, ce qui en ferait des sortes d'éthers-oxydes internes de ce composé. La cinchonigine et la cinchoniline pourraient alors, comme l'ont proposé les auteurs précités, être représentées par la formule II.

Cette formule ne renferme plus l'OH de la cinchonine, ce qui s'accorde avec ce fait que les deux isomères considérés ne donnent pas de dérivés acétylés (1) (Zd. H. Skraup et R. Zwerger).

Le mécanisme de la production de l'apocinchonine aux dépens de la cinchonine s'expliquerait également en admettant la formation intermédiaire d'une oxydihydrocinchonine, le groupement $CH^2=CH-\overset{|}{C}H$ de la cinchonine étant changé en $CH^3-CHOH-\overset{|}{C}H$ par fixation d'eau sur la double liaison vinylique.

Par perte d'eau, ce composé donnerait le groupement $CH^3-CH=\overset{|}{C}$ qui caractériserait l'apocinchonine. L'apocinchonine différerait donc de la cinchonine par le déplacement d'une double liaison. Nous verrons plus loin que ce n'est pas la seule différence qui existe entre ces deux bases.

L'oxydihydrocinchonine que nous avons considérée comme le

(1) *Mon. f. Ch.*, t. 21, p. 535,

produit intermédiaire entre la cinchonine et ses isomères, produit instable à chaud en milieu fortement acide, n'est pas comme je le montrerai prochainement un composé hypothétique.

La fixation de HBr se fait, comme le montra Skraup (1) sur la double liaison vinylique de la cinchonine car l'hydrocinchonine où le groupe vinyle est remplacé par le groupe éthyle ne donne pas de produits d'addition avec les hydracides (Pum) (2).

L'hydrobromocinchonine renfermerait donc le groupe CH^3-CHBr-CH. Il est facile de voir que la fixation de HBr, 1° sur les doubles liaisons de l'apocinchonine, et de la cinchonine; 2° Sur la liaison éther-oxyde de la cinchoniline et de la cinchonigine doivent conduire à la même hydrobromocinchonine.

Cette déduction serait rigoureusement exacte si les corps considérés étaient inactifs ; or, nous savons qu'ils sont doués du pouvoir rotatoire. La production, sous l'influence de HBr, de composés d'addition ayant, pour les quatre bases examinées, des pouvoirs rotatoires identiques suppose donc que la fixation de HBr est précédée, pour certaines d'entre elles, de transformations stéréochimiques.

Avec la cinchonine et la cinchoniline, qui ne donnent guère qu'un seul bibromhydrate de base hydrobromée, on peut admettre que ces transformations sont réduites au minimum, on peut l'admettre d'autant plus que la fixation de HBr s'effectue plus rapidement (1 h. pour la cinchonine) que pour les deux autres bases.

Avec la cinchonigine et l'apocinchonine, la production d'hydrobromocinchonine est accompagnée de celle d'une autre base hydrobromée dont le bibromhydrate possède un pouvoir rotatoire $\alpha_D = +127°,3$ dans le premier cas et $+128°,6$ dans le second, c'est-à-dire des valeurs presque égales. A cette deuxième base hydrobromée, je donnerai le nom d'*hydrobromapocinchonine*.

Ceci nous conduit à admettre que la cinchonine et la cinchoniline possèdent le même arrangement stérique et que leur isomérie s'explique par des différences de structure, la dernière ne possédant pas l'OH qui existe dans la première.

La cinchonigine et l'apocinchonine formeraient un second groupe dont les deux termes auraient aussi un même arrangement stérique, mais celui-ci serait différent de celui qui existe dans la cinchonine et la cinchoniline.

(1) *Mon. f. Ch.*, t. **20**, p. 585.
(2) *Mon. f. Ch.*, t. **16**, p. 68.

Voici comment s'expliquerait l'action de HBr sur les deux bases du second groupe :

Avec la cinchonigine, en même temps que se produirait la fixation de HBr, qui donnerait lieu à la production du dérivé hydrohromé normal dont le bibromhydrate possède $\alpha_D = +127°,3$, il y aurait transformation d'une partie de la cinchonigine en cinchoniline. La transformation, sous l'influence des acides, des deux bases l'une dans l'autre est, en effet, réversible ainsi que l'a montré Skraup (1).

La transformation de la cinchonigine en cinchoniline et de cette dernière en hydrobromocinchonine progresserait plus rapidement que la simple fixation de HBr sur la cinchonigine; c'est pourquoi le premier phénomène est prédominant. Cette prédominance est encore accentuée du fait que l'hydrobromocinchonine produite résiste à l'action ultérieure de HBr, ce qui lui permet de s'accumuler dans les produits de la réaction, accumulation qui est facilitée par sa faible solubilité dans HBr (dens. 1.49).

Avec l'apocinchonine les choses se passeraient de même; il y aurait production du dérivé hydrobromé normal dont le bibromhydrate possède $\alpha_D = +128°,6$ et, en même temps, transformation de l'apocinchonine en cinchoniline qui donnerait ensuite de l'hydrobromocinchonine (2).

Pour désigner les quatre bases hydrobromées dont les bibromhydrates possèdent des pouvoirs rotatoires identiques, un seul nom s'impose; je propose de maintenir celui d'hydrobromocinchonine quelle que soit l'origine de ce composé. On doit considérer cette hydrobromocinchonine comme l'éther bromhydrique d'une oxydihydrocinchonine, joignant à la fonction alcool secondaire de la cinchonine une deuxième fonction alcoolique de même nature (3).

L'hydrobromocinchonine, traitée par KOH alcoolique, perd son atome de Br à l'état de HBr pour la formation duquel un H est emprunté au groupe OH pour donner la cinchoniline ou au groupe CH voisin de Br pour donner l'apocinchonine, les deux réactions se produisant simultanément. Il n'y a pas formation de cinchonigine en quantité dosable.

(1) *Mon. f. Ch.*, t. **22**, p. 171.

(2) Voir Hlavnicka, *Mon. f. Ch.*, t. 22, p. 191.

(3) Il est singulier que, dans ces réactions, la fonction alcool de la cinchonine ne soit pas influencée par HBr, HI ou HCl. La substitution de Cl à OH ne s'effectue, comme l'on sait, que sous l'action du perchlorure de phosphore, ce qui donne le chlorure de cinchonine (Kœnigs).

La production de la δ-cinchonine et de la cinchonirétiae, peu abondante du reste, est due à des causes encore indéterminées. On voit que, conformément à la théorie que nous venons d'esquisser, la cinchonine ne doit pas être régénérée dans l'action de KOH sur l'hydrobromocinchonine, ce qui est conforme à la réalité.

La présente étude me conduit à renoncer à l'explication que E. Jungfleisch et moi (1) avons donnée de la genèse des isomères que nous avons obtenus dans l'action de SO^4H^2 sur la cinchonine. On se rappellera que la théorie que nous proposions n'était autre qu'une extension de celle qui fut, en 1853, proposée par Pasteur pour expliquer la formation de la cinchonicine (cinchotoxine) à l'aide de la cinchonine.

Les expériences de Miller et Rohde (2) ont montré que la cinchonicine n'est pas un stéréoisomère de la cinchonine mais que l'OH de celle-ci y est remplacé par un CO.

Nous venons de voir que l'apocinchonine, la cinchonigine et la cinchoniline ont des constitutions différentes de celle de la cinchonine. La cinchonigine et la cinchoniline, d'autre part, semblent être stéréoisomères entre elles (Kœnigs).

N° 15. — Sur la précipitation de l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate d'ammonium ; par M. J. CLARENS.

(30.1.1918).

On attribue généralement au précipité obtenu par action de la solution azotique de molybdate d'ammonium (Réactif molybdique) sur une solution d'acide orthophosphorique, la formule : $(NH^4)^3PO^4, 12MoO^3$.

Si cette formule exprimait avec précision la composition du précipité il serait possible d'évaluer la teneur en P^2O^5 d'une solution soit directement, par pesée du précipité obtenu par action du réactif molybdique, soit indirectement par détermination de l'acide molybdique ou de l'ammoniaque que renferme ledit précipité.

En réalité, les déterminations tentées dans ce sens semblent démontrer une composition variable du précipité de phosphomolybdate d'ammonium, attribuable d'après certains, à l'occlusion

(1) *C. R.*, t. 105, p. 1255.
(2) *D. ch. G.*, t. 27, p. 1187 ; t. 28, p. 1056 et t. 33, p. 3214.

de quantités de MoO^3 ou de molybdate de NH^4 dépendant des conditions de la précipitation (1) ; par suite, il semble impossible de déterminer avec précision P^2O^5 par pesée du précipité ou évaluation de sa teneur en acide molybdique ou ammoniaque.

Comme, au point de vue industriel et agricole, cette détermination indirecte, abrégeant notablement les opérations de dosage, rendrait les plus grands services, j'ai cherché s'il ne serait pas possible de trouver des conditions bien déterminées, mais faciles à réaliser, dans lesquelles on pourrait assurer au précipité de phosphomolybdate une composition bien définie. J'ai limité mes recherches à la teneur du précipité en ammoniaque.

Je précipite une solution diluée de P^2O^5 par le réactif molybdique de composition suivante :

J'étends 566 cc. d'acide azotique à 36° à 1000 cc., j'y verse la solution : 150 gr. de molybdate d'ammonium dissous de façon à faire un litre. C'est la formule habituelle. J'emploie 100 cc. de réactif pour $0^{gr},1$ de P^2O^5. Dans tous les dosages, je précipite à froid et j'abandonne 24 h. dans le laboratoire, sans chauffer.

Comme liquide de lavage, je ne pouvais évidemment songer à employer les solutions habituelles qui renferment des sels ammoniacaux. J'ai essayé la solution d'acide azotique à 1 0/0 ($14^{cc},3$ de NO^3H à 36° dans 1000), et l'eau distillée.

Je détermine l'ammoniaque par azotométrie. Pour cela, je dissous le précipité de phosphomolybdate dans une solution de potasse à 10 0/0 et je détermine le dégagement d'azote obtenu par action de l'hypobromite de sodium (eau, 100; lessive de soude (d=1,33),50 ; brome 5 cc.), en mesurant l'augmentation de pression déterminée dans un appareil clos, du fait du dégagement gazeux. Pour simplifier les manipulations et éviter toute perte de NH^3, je prodois la précipitation de P^2O^5 dans le flacon qui, bouché et relié à un manomètre à mercure, servira à la détermination du dégagement gazeux sous l'influence de l'hypobromite.

Je siphone les liquides de lavage sur un tube à entonnoir dont la douille est garnie d'amiante. Les lavages effectués, je n'ai plus qu'à remettre dans le flacon l'amiante imprégnée du peu de précipité qui a été entraîné par le lavage.

Dans toutes les expériences, j'emploie le même vase manométrique, le même volume de potasse pour la dissolution de précipité, le même volume d'hypobromite ; par suite les dénivellations manométriques ramenées à la même température peuvent servir

(1) Dosage de l'acide phosphorique au moyen du phosphomolybdate d'ammonium; G. P. Baxter et R. C. Griffin, *Am. Chem., Journ.*, t. 28, p. 298; 1902.

de mesure à la quantité de NH^4OH existant dans les précipités étudiés.

I. — Expériences faites en employant comme solution de lavage une solution azotique a 1 0/0. — La solution titrée de phosphate renferme $3^{gr},24$ de $PO^4H^2NH^4$ correspondant à 2 gr. P^2O^5 dans 1000 cc. Sur 50 cc. de solution contenant 0,1 de P^2O^5, je verse 100 cc. de réactif molybdique. 24 h. après, je filtre par aspiration à la trompe, je lave avec la solution azotique à 1 0/0. On sait que les solutions azotiques dissolvent légèrement le phosphomolybdate de NH^4 : il fallait donc déterminer en premier lieu la solubilité du ppté dans la solution employée.

Dans ce but j'ai employé deux procédés :

1° *Procédé direct.* — J'ai lavé une première fois avec 150 cc. en 3 fois, 50 cc. chaque fois : Dénivellation, $11^{cm},3$; une deuxième fois avec 300 cc. : Dénivellation, $10^{cm},9$; une troisième fois avec 451 cc. : Dénivellation, $10^{cm},5$.

Ces déterminations ont été faites à la température de 11°. Elles démontrent d'abord que le phosphomolybdate est bien nettement soluble dans la solution azotique ci-dessus, ensuite que 150 cc. d'une pareille solution dissolvent une quantité de phosphomolybdate correspondant à une dénivellation de $0^{cm},4$, dans l'appareil dont je me sers et à la température de 11°.

2° *Procédé indirect.* — Je précipite successivement, absolument dans les mêmes conditions : 50 cc. de solution de phosphate de NH^4; 35 cc. de solution de phosphate additionnés de 15 cc. d'eau ; 25 cc. de solution de phosphate additionnés de 25 cc. d'eau.

Je lave toutes les fois avec 150 cc. de la solution azotique. J'obtiens les dénivellations suivantes : 11,3 : 7,75 : 5,5.

Or, 7,75 n'est pas les 35/50 de 11,3; 5,5 n'est pas le 1/2 de 11,3. Les différences tiennent à la solubilité du précipité dans les liquides de lavage, solubilité qui ne dépend que du volume du liquide, toujours le même dans les expériences et non des quantités de P^2O^5 en expérience. Soit a la solubilité dans 150 cc. du liquide employé, toujours exprimée en centim. de mercure, nous aurons pour la déterminer, les deux équations :

$$\frac{(11,3+a)\times 35}{50} = 7,75 + a$$

$$\frac{(11,3+a)\times 25}{50} = 5,5 + a$$

La première donne :

$$a = 0,36$$

La deuxième :

$$a = 0,3$$

On se rendra compte en résolvant les équations que ce procédé est un moyen de vérification plutôt que de détermination de *a*, la moindre erreur dans l'évaluation de la dénivellation entraînant une variation notable de *a*. Il vaut donc mieux dire : *en tenant compte de la solubilité du phosphomolybdate dans les liquides de lavage, solubilité déterminée par le procédé direct les quantités de* P^2O^5 *sont proportionnelles à la teneur du précipité en ammoniaque, si on opère la précipitation dans les mêmes conditions.*

II. — Expériences faites en employant comme solution de lavage de l'eau distillée. — Pour déterminer la solubilité du précipité dans l'eau, je lave une première fois avec 150 cc., une deuxième fois avec 300.

Je trouve dans les deux cas la même dénivellation 13,2. Donc l'eau distillée ne dissout pas sensiblement le phosphomolybdate.

D'après cela, on pourrait s'attendre à trouver dans le phosphomolybdate de NH^4 lavé à l'eau distillée des quantités de NH^4OH, proportionnelles aux quantités de P^2O^5 en expérience, les conditions de précipitation restant les mêmes. Il n'en est rien :

Si je précipite dans les mêmes conditions : 50 cc. de la solution de $PO^4H^2NH^4$; 35 cc. de la même solution, additionnés de 15 cc. d'eau; enfin 25 cc. additionnés de 25 cc. d'eau, et que je lave chaque fois à l'eau distillée (150 cc.), j'obtiens les dénivellations : 13,2 ; 9,15; 6,35.

On rétablit la proportionnalité des dénivellations aux quantités de P^2O^5 correspondantes en admettant une correction, $c = 0,4$, indépendante des quantités de P^2O^5 :

$$(13,2 + 0,4) \times \frac{35}{50} = 9,5$$

C'est-à-dire sensiblement le résultat trouvé 9,15, augmenté de 0,4.

De même :

$$(13,2 + 0,4) \times \frac{25}{50} = 6,8$$

Encore sensiblement le résultat trouvé 6,35, augmenté de la correction *c*.

Or, l'expérience directe a démontré l'insolubilité du précipité dans les liquides de lavage.

Tout se passe donc comme si le ppté de phosphomolybdate n'était pas absolument insoluble dans les liquides au sein desquels il a été produit. Pour vérifier cette hypothèse j'ai produit la précipitation de la même quantité de P^2O^5 dans 250 cc. de liquide au lieu de 150, en maintenant les mêmes concentrations relatives de molybdate de NH^4 et de NO^3H; le terme correctif doit devenir $\frac{0,4 \times 250}{150} = 0,65$ sensiblement.

Je trouve comme dénivellation : 12,9. Elle devrait être $13,2 + 0,4 - 0,65 = 12,95$ qui ne diffère du résultat observé que d'une quantité de l'ordre des erreurs de lecture.

Il résulte de ceci une conséquence d'importance capitale au point de vue de l'évaluation des quantités de P^2O^5 par la teneur du précipité de phosphomolybdate en NH^4OH : *Lorsqu'on opère avec les concentrations ci-dessus, souvent employées,* ***la teneur du précipité en ammoniaque dépend du volume des liquides précipitants.***

Dès maintenant, une remarque s'impose lorsqu'on compare les résultats obtenus pour une même quantité de P^2O^5 en employant comme liquide de lavage la solution azotique à 1 0/0 et l'eau distillée : $11,3 + 0,4 = 11,7$ dans le premier cas et $13,2 + 0,4$ dans le deuxième, soit une différence de 1,9.

Il est facile de vérifier que, après lavage à l'acide azotique, tout le P^2O^5 en expérience se retrouve dans le précipité lavé, à l'exception de la petite quantité correspondant au phosphomolybdate dissous par l'acide azotique à 1 0/0 : il suffit de dissoudre dans l'ammoniaque le précipité lavé, d'y précipiter P^2O^5 à l'état de PO^4MgNH^4 qu'on évaluera par le procédé habituel.

Il en résulte que l'acide azotique à 1 0/0 dissout un composé ammoniacal *exempt de* P^2O^5, uni, dans le précipité global, au phosphomolybdate et formant, avec ce dernier, un complexe inattaqué par l'eau.

Par suite, le précipité obtenu en traitant une solution de P^2O^5 par le réactif molybdique *a une formule plus complexe que celle qui lui est attribuée généralement. Il faut y faire figurer l'ammoniaque non seulement à l'état de phosphate, mais à l'état de nitromolybdate, très vraisemblablement.*

En effet, si on met à part les liquides de lavage azotiques de plusieurs expériences et si on les évapore au bain-marie il se produit un dépôt qui a l'aspect suivant :

Un enduit très léger, jaune, insoluble dans l'eau renfermant

P^2O^5 et qui provient du phosphomolybdate dissous par l'acide azotique (correspondant à une dénivellation de 0,4 par 150 cc. de solution azotique employée) ; puis un dépôt blanc pulvérulent par endroits, en d'autres cristallisé en longues aiguilles identiques aux aiguilles de nitrate de NH^4. Ce dépôt est très soluble dans l'eau, il donne les réactions de NO^3H, des sels ammoniacaux ; acidulé et traité par H^2S on obtient un précipité brun très net.

D'après ce qui précède, on voit qu'il est très facile de faire dans le précipité obtenu, la part qui revient au phosphomolybdate d'ammonium et au nitromolybdate, il suffit de faire le même dosage en employant successivement comme liquide de lavage la solution azotique à 1 0/0 et l'eau distillée. La comparaison des deux résultats en tenant compte, bien entendu, de la solubilité du phosphomolybdate dans l'acide azotique à 1 0/0 donnera la solution du problème.

Influence de la proportion de sels ammoniacaux existant dans les liquides précipitants sur la composition du précipité de phosphomolybdate.

Une première manière de faire varier la concentration des sels ammoniacaux consiste à faire précipiter la même quantité de P^2O^5 dissous dans une moindre quantité d'eau. Dans ce but j'ai fait une solution de phosphate de soude renfermant $50^{gr},435$ de PO^4Na^2H,H^2O dans 1000.

10 cc. de cette solution renferment 0,1 de P^2O^5 ;

10 cc. de cette solution additionnés de 100 cc. de réactif molybdique donnent une dénivellation de $13^{cm},6$ après lavage à l'eau distillée, de 11,65 après lavage à la solution azotique, aux environs de 10°.

Pour fixer directement la teneur en ammoniaque du précipité, j'ai fait une solution de phosphate d'ammoniaque acide $PO^4H^2NH^4$, renfermant par litre $19^{gr},44$ de sel $= 3,24 \times 6$.

25 cc. de cette solution renferment 3 fois plus d'ammoniaque que 50 cc. de la solution à 3,24 p. litre, c'est-à-dire que 25 cc. de cette solution dégageront la même quantité d'azote que $0^{gr},1$ de P^2O^5 à l'état de $PO^4(NH^4)^3$.

Je fais donc une détermination azotométrique sur ce volume de solution, toutes les conditions restant les mêmes que dans les dosages azotométriques des précipités de phosphomolybdate. J'obtiens une dénivellation de $15^{cm},15$ à 10°.

Cette détermination permet dans chaque cas de connaître la composition des précipités obtenus, si on admet qu'une partie de P^2O^5 y existe sous forme de $PO^4H(NH^4)^2$, l'autre sous forme de $PO^4(NH^4)^3$: tout le P^2O^5 ne peut pas être précipité sous forme de $PO^4(NH^4)^3$, tant que la dénivellation correspondant à $0^{gr},1$ d'anhydride phosphorique n'atteint pas $15^{cm},15$.

Appliquons aux résultats trouvés ci-dessus : (0,1 de P^2O^5 dissous dans 10 cc. d'eau additionné de 100 cc. de réactif molybdique).

Après lavage avec la solution azotique à 1 0/0, la dénivellation observée est de 11,65 ; il faut y ajouter $0^{cm},4$ correspondant à la solubilité du phosphomolybdate dans 150 cc. du liquide de lavage.

On obtient ainsi :

$$N = 12,05$$

Si nous désignons par n_2 et n_3 les dénivellations dues respectivement à l'azote de $PO^4H(NH^4)^2$ et à l'azote de $PO^4(NH^4)^3$, nous avons évidemment :

$$n_2 = 2(15,15 - N) = 6,2$$
$$n_3 = N - n_2 = 5,85$$

D'autre part, désignons par x_2 le poids de P^2O^5 précipité sous forme de $PO^4H(NH^4)^2$, par x_3 le poids de P^2O^5 précipité à l'état de $PO^4(NH^4)^3$. On a :

$$x_2 = n_2 \times \frac{0,1 \times 3}{15,15 \times 2} = n_2 \times 0,0099$$

$$x_3 = n_3 \times \frac{8,1}{15,15} = n_3 \times 0,0066$$

Pour $N = 12,05$ on a :

$$x_2 = 0,0615$$
$$x_3 = 0,0386$$

Je fais ainsi une série de déterminations en additionnant les liquides précipitants de quantités croissantes de nitrate d'ammonium. Le tableau suivant résume les résultats ramenés à 10°. Les dénivellations obtenues après lavage à la solution azotique sont

augmentées de 0,4 pour tenir compte de la solubilité du précipité dans 150 cc. de cette solution :

0.01 de P^2O^5 dissous dans eau :	NO^3NH^4 ajouté.	Lavage avec :	Dénivellations corrigées.	Différence.	x_2.	x_3.
40cc.....	0gr	eau.....	13,6	1,9	0,0683	0,0317
		NO^3H à 1 0/0.	11,7			
10.....	0	eau.....	13,6	1,55	0,0615	0,0386
		NO^3H à 1 0/0.	12,05			
10.....	5	eau.....	14,5	2,00	0,0525	0,0475
		NO^3H à 1 0/0.	12,5			
10.....	18	eau.....	14,65	2,1	0,0515	0,0485
		NO^3H à 1 0/0.	12,55			
10.....	20	eau.....	15,1	2,4	0,0485	0,0515
		NO^3H à 1 0/0.	12,7			
10.....	30	eau.....	15,2	2,5	0,0485	0,0515
		NO^3H à 1 0/0.	12,7			

De ces résultats on déduit que l'addition de quantités croissantes de nitrate d'ammonium augmente à la fois la quantité de nitromolybdate et la proportion de phosphate triammonique. Mais quelle que soit la quantité de sel ammoniacal ajoutée *on n'arrive pas à dépasser la dénivellation correspondant à la précipitation de tout le P^2O^5 à l'état de phosphate triammonique.* On est ainsi conduit à admettre que dans le complexe qui forme le précipité il y a addition de nitromolybdate au phosphomolybdate biammonique. La formule du précipité serait :

$$PO^4(NH^4)^3, nMoO^3;\ PO^4(NH^4)^2H, NO^3NH^4, mMoO^3$$

lorsque la précipitation se fait en présence d'un excès de nitrate d'ammonium et dans le cas contraire :

$$PO^4(NH^4)^3, nMoO^3;\ PO^4(NH^4)^2H(NO^3H, NO^3NH^4), mMoO^3$$

le remplacement de NO^3H par NO^3NH^4 se faisant progressivt à mesure qu'augmente la proportion de NO^3NH^4 dans les liquides précipitants.

On pourrait, il est vrai, faire une autre hypothèse plus compliquée, mais qui cadrerait encore avec les faits connus, en admettant que, dans le précipité, il y a les trois phosphates ammoniques, le phosphate biammonique étant associé au nitrate d'ammonium qui indiquerait ainsi sa proportion dans le mélange. Par différence on connaîtrait P^2O^5 qui existe sous forme de $PO^4H^2(NH^4)$ et de $PO^4(NH^4)^3$ et aussi la dénivellation qui correspond à la somme

des deux; on pourrait en déduire la proportion de P^2O^5 existant sous chaque forme.

Nous verrons dans la suite que cette dernière hypothèse est inacceptable et qu'on ne peut admettre dans le précipité que la présence de $PO^4(NH^4)^3$ et $PO^4H(NH^4)^2$.

Remarquons aussi que, puisqu'on arrive à la dénivellation 15,15 par addition d'une quantité suffisante de nitrate d'ammonium, c'est que le précipité n'est plus soluble dans les liquides précipitants. Ce résultat est presque atteint dès le début sans addition de nitrate d'ammonium, par réduction du volume de la solution de phosphate qu'on précipite : dans ces conditions, en employant comme liquide de lavage l'eau distillée, pour qu'il y ait proportionnalité entre les dénivellations et les quantités de P^2O^5 en expérience il suffit d'une correction de 0,05 représentant la solubilité du nitromolybdate dans les liquides précipitants. Ce terme correctif devient nul lorsqu'on ajoute aux liquides précipitants du nitrate d'ammonium.

On peut arriver au même résultat en précipitant 0,1 de P^2O^5 dans 50 cc. d'eau et additionnant de 15 à 20 gr. de nitrate d'ammonium les 100 cc. de réactif molybdique employés pour la précipitation.

En résumé, si la proportion de sels ammoniacaux est suffisante, on peut titrer P^2O^5 en déterminant la teneur en ammoniaque du précipité. Si on lave à NO^3H il faut toujours un terme correctif dû à la solubilité du précipité dans le liquide de lavage. Le précipité restant est un mélange de phosphomolybdate biammonique et triammonique.

Si pour les lavages on emploie l'eau distillée 3 cas peuvent se présenter :

Si la précipitation a été faite en solution trop peu concentrée en sels ammoniacaux un terme correctif dû à la solubilité de nitromolybdate adjoint au phosphomolybdate est nécessaire ;

2° Si la concentration en sels ammoniacaux est plus grande, le nitromolybdate n'est plus soluble dans les liquides précipitants et le terme correctif disparaît ; on peut donc déduire les quantités de P^2O^5 des dénivellations observées, mais la concentration en sels ammoniacaux fait varier la composition du précipité et par suite la dénivellation, ce qui nécessite qu'on opère toujours dans les mêmes conditions ;

3° Pour une concentration suffisante en sels ammoniacaux la dénivellation devient constante et tout se passe comme si tout P^2O^5 était précipité à l'état de $PO^4(NH^4)^3$; en réalité le précipité

renferme toujours du phosphate biammonique à côté du phosphate triammonique, mais à une molécule de $PO^4(NH^4)^2H$ s'adjoint une molécule de NO^3NH^4.

Cette aptitude du phosphomolybdate à la fixation des sels ammoniacaux s'exerce non seulement vis-à-vis du nitrate de NH^4, mais encore vis-à-vis d'autres sels, le sulfate de NH^4 par exemple.

Pour le démontrer j'additionne les liquides précipitants, successivement de quantités équivalentes de NO^3H et de SO^4H^2.

Voici les résultats : (température = 10° environ).

50 cc. de la solution de phosphate renfermant 0,1 de P^2O^5 sont additionnés de 18 gr. NO^3NH^4 et de 2 cc. de SO^4H^2.

Le précipité est lavé à l'eau distillée. La dénivellation est de 15,65.

Même opération portant sur 25 cc. de la solution de P^2O^5 additionnés de 25 cc. d'eau. Dénivellation 7,85.

Il y a proportionnalité entre les résultats et les quantités de P^2O^5 en expérience, mais le premier résultat démontre qu'il y a dans le précipité lavé à l'eau plus de NH^4OH que ne comporte la formule $PO^4(NH^4)^3$.

Mêmes opérations en lavant à NO^3H à 1 0/0. Résultats : 13,35 ; 6,5.

La comparaison de ces deux résultats montre que le terme correctif est voisin de 0,4 comme précédemment. Ces résultats corrigés deviennent 13,75 et 6,9.

En opérant dans les mêmes conditions en remplaçant 2 cc. SO^4H^2 par 6cc,7 de NO^3H à 36° et lavant à NO^3H à 1 0/0, je trouve pour 0,1 de P^2O^5 une dénivellation de 12,4 qui, corrigée, fait 12,8.

Nous avons vu, jusqu'à présent, que la composition du phosphomolybdate de NH^4 était peu modifiée du fait de la variation de composition des liquides précipitants. Dans le cas présent, la seule modification est le remplacement de NO^3H par SO^4H^2 en quantité d'ailleurs équivalente, on peut donc légitimement admettre qu'il en est ainsi encore et expliquer la différence des résultats 13,75 et 12,8 par la fixation sur le phosphomolybdate de $SO^4(NH^4)^2$ donnant un complexe insoluble dans NO^3H à 1 0/0.

Ce sulfate de NH^4 est fixé sous forme de $SO^4(NH^4)^2$ et non SO^4HNH^4, puisqu'on trouve dans le cas de la précipitation de 0,1 P^2O^5, après lavage à l'eau, 15,65 au lieu de 15,1, ce qui n'aurait pas lieu si SO^4HNH^4 remplaçait molécule à molécule NO^3NH^4.

Dans ces conditions, si nos hypothèses sont exactes, la perte en nitromolybdate doit être la moitié du gain en sulfomolybdate. Or, on a : phosphomolybdate 12,8.

En l'absence de SO^4H^2, nitromolybdate, 15,15 — 12,8 = 2,35.

Avec SO^4H^2, sulfomolybdate, 13,75 — 12,8 = 0,95.

Avec SO^4H^2, nitromolybdate, 15,65 — 13,75 = 1,90.

Perte en nitromolybdate, 2,35 — 1,9 = 0,45 dont le double fait 0,9 très sensiblement le gain en sulfomolybdate 0,95.

Comme conclusion pratique, nous déduirons de cela que, lorsqu'on opère la précipitation de P^2O^5 en présence d'acide sulfurique on ne peut, même en présence d'un excès de sel ammoniacal, déduire la teneur en P^2O^5 de la teneur en ammoniaque du précipité, que par comparaison avec une solution titrée dont la précipitation s'effectuera rigoureusement dans les mêmes conditions que celle de la solution à titrer.

Des modifications que peuvent faire subir au précipité de phosphonitromolybdate, des liquides de lavage de composition différente.

Dans les ouvrages d'analyse quantitative deux formules de solutions sont données pour les lavages du précipité de phosphomolybdate.

La première est une dilution du réactif molybdique de 50 à 100 avec addition de NO^3H.

Formule I : 100 gr. solution molybdique, 20 gr. NO^3H de $d = 1,20$; 80 gr. eau distillée.

La seconde est une dilution de réactif molybdique de 10 à 100, toujours avec addition de NO^3H, mais en plus de NO^3NH^4.

Formule II : 10 gr. réactif molybdique, 10 gr. NO^3H, 15 gr. NO^3NH^4 et eau distillée pour compléter à 100.

Il est facile de voir que la formule II correspond à une concentration en NH^4OH environ 10 fois plus grande que celle de la formule I.

Formule I : pour 100 cc. il y a environ 0,325 NH^4.

Formule II : pour 100 cc. il y a environ 0,065 + 3,375 = 3,440 NH^4.

D'après ce que nous avons vu précédemment, il est très probable que le précipité de phosphomolybdate doit se comporter différemment avec ces deux solutions qui semblent cependant être considérées comme équivalentes, et que l'emploi de l'une ou de l'autre est en partie la raison des divergences des auteurs sur la teneur de précipité de phosphomolybdate en NH^4OH.

Si je précipite 0,1 de P^3O^5 dissous dans 10 cc. d'eau par 100 cc. de réactif molybdique sans addition de sel ammoniacal, j'obtiens

aux environs de 10° une dénivellation de 11,65 après lavage à l'acide azotique à 1 0/0, 13,6 après lavage à l'eau distillée.

Je répète la même expérience. Mais après avoir décanté les liquides surnageant le précipité et avant tout lavage, je laisse ce précipité en contact pendant 30 minutes, en agitant souvent, avec 100 cc. de la solution formule II.

Si je lave ensuite avec la solution azotique à 1 0/0 j'obtiens une dénivellation de 11,7 qui ne diffère de 11,65 que d'une quantité qui est de l'ordre des erreurs de lecture : ceci démontre que du fait de contact prolongé avec la solution ci-dessus, la composition du phosphomolybdate n'a pas été sensiblement modifiée.

Mais si au lieu de laver à l'acide azotique à 1 0/0, je lave à l'eau distillée, j'obtiens au lieu de 13,6 une dénivellation de 15,05 très voisine de 15,15 qui correspond à la précipitation de tout le P^2O^5 sous forme de $PO^4(NH^4)^3$.

Donc, du fait du contact avec la solution, formule II, tout s'est passé comme si la précipitation s'était effectuée en présence d'un excès de sel ammoniacal : il y a eu transformation du complexe $PO^4(NH^4)^2H$, NO^3H, $nMoO^3$ en $PO^4(NH^4)^2H$, NO^3NH^4, $nMoO^3$.

Tout se passe bien comme si P^2O^5 était précipité à l'état de $PO^4(NH^4)^3$, mais la comparaison des résultats obtenus après lavage dans un cas, avec l'eau distillée, dans l'autre avec la solution azotique, démontre que le phosphomolybdate n'a pas été modifié ; sur le phosphate biammonique, il y a eu fixation de nitrate d'ammoniaque.

De plus, si on veut bien se reporter aux hypothèses faites p. 153, on voit que, comme il a été dit par anticipation, on ne peut admettre dans la partie phosphomolybdate du précipité, la présence de $PO^4H^2NH^4$ en même temps que de $PO^4(NH^4)^3$ et $PO^4(NH^4)^2H$ — la proportion de ce dernier étant indiquée par la quantité de nitromolybdate de NH^4 fixée sur le précipité — puisqu'on peut arriver, sans modification de la partie phosphomolybdate, à compléter la fixation sur une molécule de $PO^4(NH^4)^2H$ d'une molécule de NO^3NH^4.

Étudions maintenant l'action des solutions de formule I. Même mode opératoire : après décantation des liquides surnageant le précipité et avant les lavages à l'eau distillée et à l'acide azotique, je mets en contact le précipité avec la solution de formule I pendant 30 minutes environ. On constate que la partie phosphomolybdate n'est modifiée que d'une quantité à peine supérieure aux erreurs possibles de lecture ; mais en traitant le ppté, avant lavage, par des quantités croissantes de la solution étudiée, nous cons-

tatons, après lavage à l'eau distillée, des dénivellations régulièrement décroissantes qui démontrent la solubilité de la partie nitromolybdate dans le liquide étudié. 100 cc. dissolvent une quantité de précipité correspondant à une dénivellation d'environ $0^{cm},5$.

Ceci confirme ce que nous avons dit page 154 sur la solubilité du nitromolybdate dans les liquides précipitants, lorsque ceux-ci ne sont pas suffisamment concentrés en sels ammoniacaux.

Influence d'une température de 200° environ sur le précipité de phosphonitromolybdate.

Pour terminer cette étude, j'ai recherché si le chauffage du précipité à 200° ne déterminait pas de modification dans sa constitution intime, si par exemple :

$$PO^4H(NH^4)^2,NO^3NH^4$$

n'était pas transformé en :

$$PO^4(NH^4)^3,NO^3H$$

On constate d'abord que le précipité de phosphonitromolybdate, chauffé à 200°, après avoir été lavé à l'eau distillée, ne perd ni NO^3H ni NH^3.

10 cc. de solution de PO^4Na^2H renfermant 0,1 de P^2O^5 sont comme plus haut, précipités par 100 cc. de réactif molybdique sans addition de NO^3NH^4.

Je rappelle que les dénivellations trouvées ramenées à 10° sont 11,65 lorsqu'on lave le précipité avec 150 cc. de NO^3H à 1 0/0 et 13,6 avec l'eau distillée.

Pour voir l'influence du chauffage à 200°, après avoir lavé le ppté à l'eau distillée pour enlever les sels ammoniacaux qui l'imprègnent, je le porte à l'étuve à 200° pendant deux heures environ et je le lave à l'acide azotique à 1 0/0 (150 cc.).

J'obtiens une dénivellation de 11,9 supérieure à 11,6 d'une quantité incontestablement plus grande que les erreurs possibles de lecture. Néanmoins, la différence n'est pas grande; mais il est possible qu'un chauffage plus long ou une température plus élevée déterminent une différence plus sensible, différence révélant dans la composition du phosphonitromolybdate une transposition moléculaire, le groupement NH^4 passant du nitromolybdate soluble dans une solution azotique au phosphomolybdate biammonique insoluble dans cette solution.

Quoi qu'il en soit on retiendra que lorsque la précipitation de

P^2O^5 n'a pas lieu en présence d'un excès de sel ammoniacal, jamais la quantité de NH^4OH du précipité ne correspond à la formule $PO^4(NH^4)^3$. Mais on peut arriver à ce résultat par l'emploi d'un liquide de lavage renfermant une proportion suffisante de $NO^3(NH^4)$.

Par l'emploi, pour le lavage, d'une solution ne renfermant que des proportions minimes de nitrate d'ammonium (formule II par ex.), on diminue encore, par dissolution du nitromolybdate d'ammonium, la quantité de NH^4OH du précipité pour, à la limite, arriver à un précipité ne renfermant plus de nitromolybdate d'ammonium.

Dans ce résidu P^2O^5 existe sous forme de $PO^4(NH^4)^2H$ et $PO^4(NH^4)^3$ dans des proportions respectives qui dépendent de la concentration en sels ammoniacaux des liquides au sein desquels s'est effectuée la précipitation.

Il résulte donc de ce qui précède, c'est la conclusion pratique sur laquelle j'insiste en terminant, qu'on peut, en précipitant dans des conditions convenables, bien différentes de celles généralement recommandées, obtenir un précipité de phosphomolybdate, plus exactement de nitrophosphomolybdate, dont la teneur en ammoniaque est bien définie.

L'évaluation de cette dernière qui peut se faire par une méthode simple permet donc un dosage rigoureux de P^2O^5 à l'aide d'une technique moins longue et moins compliquée que celle qui est généralement employée, et met par suite ce dosage à la portée des laboratoires les plus rudimentaires.

N° 16. — Du dosage de P^2O^5 à l'état de phosphomolybdate d'ammonium ; par M. J. CLARENS.

(30.1.1918)

La composition du phosphomolybdate de NH^4 étant mal établie, ce précipité est en général considéré simplement comme un intermédiaire dans le dosage de P^2O^5. Il en résulte que ce dosage est une opération complexe et longue.

J'ai déterminé dans quelles conditions il fallait se placer pour obtenir une teneur en ammoniaque bien définie (1) ; en opérant la précipitation en présence d'un excès de nitrate de NH^4, tout se passe comme si P^2O^5 était précipité à l'état de $PO^4(NH^4)^3$.

Dans ces conditions, un dosage azotométrique permet une éva-

(1) *Mémoire précédent.*

luation rigoureuse de P^2O^5 : ce dosage azotométrique pouvant se faire avec n'importe quel calcimètre, l'opération peut s'effectuer dans le laboratoire de chimie agricole le plus modeste, avec le minimum d'opérations, par suite le minimum de chances d'erreur.

Mode opératoire. — On procède à l'attaque du phosphate insoluble (scories, phosphates naturels...) comme d'habitude. On insolubilise la silice et on élimine HCl, si cet acide a été employé pour l'attaque, par NO^3H en reprenant par ce dernier acide, après évaporation à siccité, évaporant à nouveau et reprenant une dernière fois par NO^3H.

La prise d'essai correspondra autant que possible à une quantité de P^2O^5 voisine de $0^{gr},1$. Il y a intérêt à ne pas exagérer le volume de cette prise d'essai ; si on ne peut faire autrement, on ajoutera à la prise d'essai assez de nitrate de NH^4 pour maintenir la concentration en sel ammoniacal du mélange : solution de phosphate réactif molybdique, dans les limites indiquées plus loin.

J'opère généralement sur 0,1 de P^2O^5 dissous dans 10 cc. : si cette même quantité de P^2O^5 est dissoute dans 50 cc. on ajoutera de 15 à 20 gr. de nitrate de NH^4.

Dans 100 cc. de réactif molybdique on a dissous à l'avance une quinzaine de grammes de nitrate de NH^4 : il se produit un léger précipité qu'on sépare par filtration. Le liquide filtré est ajouté alors à la prise d'essai.

On abandonne à la température de laboratoire au moins douze heures. On filtre; on lave avec un minimum de 150 cc. d'eau distillée ; il n'y a aucun inconvénient à en employer davantage. Finalement on entraine tout le précipité sur le filtre, on essore le filtre entre des doubles de papier buvard et on l'introduit dans l'appareil azotométrique.

Il est évident qu'on peut employer toute autre méthode pour le dosage de NH^4OH. Me plaçant au point de vue de la simplicité des manipulations, simplicité qui n'exclut en aucune façon la rigueur, je recommande d'évaluer l'azote dégagé par l'augmentation de pression qu'il détermine dans un vase clos maintenu à température constante.

Dans un tube à essai assez long pour garder la position sensiblement verticale dans le vase de l'azotomètre renfermant déjà le précipité à étudier, on a mis 25 cc. d'hypobromite de sodium qu'on fera écouler au moment voulu sur le phosphomolybdate.

Le flacon manométrique est bouché par un bon bouchon de caoutchouc traversé par un tube de verre relié à un petit manomètre à mercure par du caoutchouc à vide. Il est évident que les

raccords doivent être parfaits et on emploiera du caoutchouc à vide d'un calibre sensiblement plus petit que celui des tubes de verre qui doivent s'y engager.

Immédiatement avant de fermer l'appareil on verse sur le précipité un volume de potasse (35 cc. de potasse à 10 0/0), toujours le même, si on veut que les expériences soient comparables.

Puis, l'appareil fermé, on place le vase manométrique dans un bain d'eau à température susceptible d'être maintenue constante pendant la durée d'une opération : ce point est évidemment essentiel.

Au bout de quelques minutes on note sur une règle divisée (un double décimètre glissant entre les branches du manomètre convient parfaitement), la position du niveau du mercure dans la branche reliée au vase à réaction, quand on a amené le niveau du mercure sur l'autre branche au zéro.

L'équilibre de température bien établi, on incline le vase de façon à répandre l'hypobromite qui doit être en excès. On agite quelques instants et on replace le vase dans le bain d'eau. Quand l'équilibre de température est bien établi à nouveau, on fait coulisser le double décimètre de façon à ce que dans la branche interne du manomètre le mercure soit en regard de la même division qu'avant le dégagement d'azote et on lit le niveau du mercure sur la branche externe.

Connaissant le volume du vase à réaction, le volume des liquides qui en occupent une partie et la température, on peut déterminer d'une façon absolue le poids d'azote dégagé, par suite le poids de P^2O^5 en expérience, sachant que tout se passe comme si P^2O^5 avait été précipité à l'état de $PO^4(NH^4)^3$.

Mais il sera plus commode de tarer directement l'appareil en y mesurant le dégagement gazeux correspondant à un poids déterminé de P^2O^5 pris sous forme d'un sel ammoniacal parfaitement défini, par exemple $PO^4NH^4H^2$. 25 cc. d'une solution de phosphate acide d'ammonium à 19,44 dans 1000, traités par l'hypobromite dégagent la même quantité de N que 0,1 de P^2O^5 précipité sous forme de $PO^4(NH^4)^3$, pourvu, évidemment que le volume offert au gaz et la température soient les mêmes dans les deux expériences.

Il est évidemment plus commode de filtrer par aspiration : Je recommande alors le mode opératoire suivant : on produit la précipitation dans le vase manométrique lui-même. La précipitation effectuée, on bouche le vase avec un bouchon à 3 trous : l'un laisse passer la petite branche d'un siphon arrivant tout à fait au

fond du flacon dans l'angle de raccordement de la partie verticale du flacon avec le fond; l'autre branche débouche au-dessus d'un tube à entonnoir dont le fond est garni d'amiante; ce tube à entonnoir s'engage dans une fiole à filtration communiquant avec une trompe.

Un autre trou du bouchon porte un entonnoir à robinet qui servira à l'introduction des liquides de lavage.

Le troisième trou laisse passer un tube dont l'extrémité s'engage dans un tube de caoutchouc portant une pince à vis. En soufflant par le tube de caoutchouc on amorce le siphon; en serrant convenablement la pince à vis on règle l'arrivée de l'air dans le flacon et par suite le débit du siphon de telle sorte qu'après un réglage convenable les filtrations peuvent s'effectuer presque sans surveillance.

On décante ainsi sur le tube à entonnoir-filtre les liquides surnageant le précipité et les liquides de lavage, sans se préoccuper d'entraîner le précipité sur le filtre. En inclinant convenablement le flacon de façon à ce que la petite branche du siphon aboutisse au point le plus bas du fond on vide entièrement, à chaque fois, le flacon.

Les lavages effectués, on aspire dans le flacon, par le siphon, quelques centimètres cubes de potasse à 10 0/0 de façon à dissoudre le peu de précipité qui a pu se déposer dans le siphon. Cela fait, à l'aide d'un agitateur introduit dans la douille du tube à entonnoir qui a servi aux filtrations, on fait tomber l'amiante et le précipité qui s'y est déposé dans le flacon où se trouve le reste de précipité, après avoir enlevé le bouchon à trois tubulures qui a servi pour effectuer les lavages. On lave le tube à entonnoir-filtre avec quelques centimètres cubes de potasse qu'on fait écouler dans le flacon. On s'arrange de façon à employer dans toutes les expériences le même volume de potasse (35 cc. sont largement suffisants).

On introduit alors, de façon à ce qu'il reste sensiblement vertical le tube à essai renfermant l'hypobromite. On bouche l'appareil avec un bon bouchon en caoutchouc qu'on enfonce toujours de la même façon, on raccorde au manomètre le tube en verre qui traverse le bouchon en caoutchouc; on place l'appareil dans le bain d'eau à température constante et on termine l'opération comme il a été indiqué.

On n'a pas toujours le choix de la quantité de P^2O^5 en expérience. On choisira le volume du vase manométrique et des

liquides qu'on y introduit : solutions de potasse et d'hypobromite, de façon à ce que :

1° La dénivellation ne soit pas supérieure à l'amplitude du manomètre ;

2° La dénivellation soit suffisante pour que l'erreur de lecture, la même en valeur absolue dans toutes les déterminations, n'ait pas une importance relative trop grande.

Dans tous les cas, une première détermination approximative faite sur un volume quelconque de solution à titrer permettra de choisir pour une deuxième expérience un volume de solution susceptible de déterminer une dénivellation voisine par exemple de la dénivellation qui aura servi à tarer l'appareil.

On voit que cette méthode ne nécessite que des manipulations très élémentaires, un matériel de laboratoire des plus rudimentaires ; sa précision est certainement supérieure à la précision des méthodes volumétriques habituelles. Je la crois susceptible de rendre des services aux laboratoires, en particulier aux laboratoires de chimie agricole.

N° 17.—Analyse des mélanges fulminants pour amorces, renfermant du fulminate de mercure ; par MM. Paul NICOLARDOT et Jean BOUDET.

(4.2.1918).

Les composés qui se rencontrent le plus souvent dans ces mélanges, à côté du fulminate de mercure, sont :

Sulfure d'antimoine ;
Nitrate de potasse ;
Chlorate de potasse ;
Poudre de verre.

La méthode, décrite ci-dessous, est fondée sur les faits suivants :

1° Le sulfhydrate d'ammoniaque transforme le fulminate de mercure en un sulfure rouge de formule HgS ;

2° Le sulfure d'antimoine est dissous complètement par le sulfhydrate d'ammoniaque jaune ; il peut être reprécipité complètement à l'état de sulfure Sb^2S^3 exempt de soufre par le sulfite d'ammoniaque dans les conditions décrites plus loin.

Méthode d'Analyse.

Attaque. — Prélever $0^{mg},100$ à $0^{mg},200$ que l'on place dans un petit verre cylindrique avec 10 cc. de sulfhydrate jaune d'ammoniaque. Couvrir d'un verre de montre et laisser digérer 2 heures à froid, puis 1 heure à 60°.

Dosage du fulminate. — Filtrer alors sur filtre taré et laver le sulfure formé avec un peu de sulfhydrate étendu, puis avec de l'eau froide.

Quand le lavage à l'eau est terminé, on éloigne la liqueur où se trouvent l'antimoine et la potasse, et on lave le sulfure trois fois à l'alcool, puis trois fois au sulfure de carbone, puis de nouveau à l'alcool et à l'éther, on sèche à 100° et on pèse. (Ce lavage a pour but de dissoudre un peu de soufre qui parfois se sépare du sulfhydrate chauffé). La pesée correspond au sulfure HgS + la poudre de verre, s'il y en a. Par une douce calcination, on brûle le filtre et on volatilise HgS. Il reste la poudre de verre aux grains brillants caractéristiques que l'on pèse. Par différence, on obtient le poids de HgS :

Sulfure (HgS) 1,224 = fulminate de mercure $(CNO)^2Hg$.

Dosage du sulfure d'antimoine. — La solution contenant Sb et K^2O, dont le volume doit être voisin de 100 cc., est additionnée de 7 gr. de cristaux de sulfite d'ammoniaque (ne laissant pas de résidu par calcination). Agiter pour dissoudre et chauffer la liqueur, en plongeant le verre dans un bain-marie. Le sulfure d'antimoine se sépare sous la forme d'un précipité rouge foncé dense. Laisser la séparation s'effectuer complètement.

Faire bouillir alors pendant 10 minutes, pour rassembler le sulfure. Filtrer sur filtre taré, laver à l'eau chaude et sécher à 100-105°. Peser Sb^2S^3 qui, lorsque les conditions de précipitation ont été bien observées, est exempt de soufre.

Comme contrôle, il est facile de redissoudre ce sulfure dans le sulfure de sodium et de le porter à l'électrolyse, en présence de cyanure, selon la méthode classique.

Dosage des sels alcalins. — La liqueur qui contient la potasse est évaporée dans une capsule de porcelaine, jusqu'à sec ; il se sépare du soufre qu'on fait brûler doucement, en volatilisant en même temps les sels ammoniacaux. Reprendre par l'eau sulfurique chaude ; filtrer dans une capsule tarée et évaporer à sec ; chasser au rouge sombre l'excès d'acide par addition d'eau ammoniacale et peser SO^4K^2. On s'assure qu'il n'y a pas de soude par le dosage de l'acide sulfurique.

Recherche du chlore et de l'acide nitrique. — Un essai qualitatif sur une autre prise d'essai montre quel est le sel de potasse (chlorate ou nitrate) qui existe dans le mélange fulminant.

Pour cela épuiser à l'eau froide rapidement une partie du mélange et filtrer.

Sur une partie du liquide, rechercher l'acide nitrique par l'acide sulfurique et le sulfate ferreux. Sur l'autre partie, réduire par le sulfate ferreux le chlorate en chlorure, et, après avoir acidifié par l'acide nitrique, essayer au nitrate d'argent.

Remarques. — Le sulfure d'antimoine employé dans les mélanges fulminants n'est pas parfaitement pur. Ses impuretés (fer et plomb) sont transformées par le sulfure d'ammonium en sulfures insolubles et pesées avec le mercure.

Cette erreur est en général faible.

On peut la corriger facilement en volatilisant le sulfure de mercure ou en le dosant par électrolyse, s'il n'y a que du fer et du plomb. Les impuretés restent et sont pesées. Ce poids est indiqué à part.

Dans le cas où le mélange fulminant a séjourné dans des amorces de cuivre ou de laiton il peut y avoir (si le mélange n'était pas parfaitement neutre) attaque du métal des amorces; on retrouve alors :

1° Dans le résidu après volatilisation du mercure, le zinc et une partie du cuivre ;

2° Dans le sulfure d'antimoine, le reste du cuivre qui a pu être dissous par le sulfhydrate ; il suffit de calciner ce sulfure d'antimoine, de traiter le résidu de la calcination par l'acide nitrique et de doser le cuivre par électrolyse. L'antimoine ne se dissout pas.

Cet essai, s'il est positif, montre que le fulminate a été mal lavé.

N° 18. — Recherche et dosage du mercure libre dans le fulminate de mercure ; par MM. Paul NICOLARDOT et Jean ROUDET.

(4.2.1918).

La présence du mercure métallique dans le fulminate a été signalée par MM. Berthelot et Vieille dans leur travail sur ce composé (*Ann. de chim. et de phys.* (5), t. **21**, p. 564). Ces savants avaient, par l'analyse élémentaire, trouvé que le fulminate qu'ils étudiaient contenait une teneur en mercure supérieure à celle qu'indique la formule $(CNO)^2Hg$, soit 71,30 au lieu de 70,40 0/0.

Nous avons pu, par le procédé suivant, confirmer leurs travaux en mettant en évidence et en dosant ce mercure libre.

Pour cela, on traite à froid 1 gr. du fulminate à examiner par une solution de 5 gr. d'hyposulfite d'ammonium (1) dans 100 cc. d'eau. Par agitation le fulminate se dissout très rapidement et le mercure libre reste indissous sous forme de poudre grise ou de petits globules brillants, suivant les cas. On filtre ensuite sur un double filtre taré que l'on lave à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther. Ce double filtre est séché dans un dessiccateur contenant de la potasse en morceaux et une petite capsule pleine de mercure. Pendant cette dessiccation, le mercure en poudre prend la forme de gouttelettes brillantes. On pèse le mercure ainsi obtenu.

Application. — Nous avons appliqué ce procédé à l'examen de divers fulminates; ceux-ci avaient été préparés par la méthode classique, en employant des proportions variables de mercure.

Voici le mode opératoire suivi :

N parties de mercure sont dissoutes dans 12 parties d'acide nitrique ordinaire; à la solution refroidie, on ajoute 11 parties d'alcool à 85° et on chauffe au bain-marie. Dès que le liquide entre en ébullition et qu'il se trouble, on le retire du feu et on le laisse refroidir. On décante, lave à l'eau et sèche doucement à 80°.

Voici les résultats obtenus pour des valeurs différentes de N :

Numéro de l'échantillon.	N.	Pour 100 Hg libre.	Couleur d'après le Code des couleurs (2).
1	1,0	0,15	128 D
2	1,5	1,4	128 D
3	2,0	2,2	128 C
4	2,0	2,0	128 D

La valeur N = 1 correspond à la quantité de mercure employée dans la méthode classique. On voit, d'après ce tableau, que la teneur en mercure libre est très faible pour N = 1 et qu'elle augmente en même temps que l'excès de mercure employé. Mais elle reste assez faible, même pour une quantité de mercure double de celle qui est nécessaire.

(1) Dans cette méthode comme dans la précédente, nous nous sommes efforcés d'employer comme réactifs des sels n'apportant aucun résidu fixe et dont la pureté se vérifie, par suite, à l'aide d'une simple calcination.

(2) Ce code établi par MM. Valette et Klinksieck, dont l'emploi s'il était généralisé éviterait bien des confusions, est en usage depuis 1913 au Laboratoire de chimie de la Section technique de l'artillerie.

Il n'y a par suite aucune corrélation entre la couleur du fulminate et sa teneur en mercure libre.

Tous les fulminates que nous avons examinés avaient une couleur orangée très claire et le n° 3 (teinte 128 C), le plus riche en mercure, était cependant un peu plus clair que les autres.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Cristallisation et propriétés d'un monoglucoside-β de la glycérine, obtenu antérieurement par synthèse biochimique ; Em. BOURQUELOT, M. BRIDEL et **A. AUBRY** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 77-79 ; 8.1917). — Par action de l'émulsine sur une sol. de glucose dans la glycérine, les auteurs avaient obtenu un mélange des 2 monoglucosides (voir *Bull.* (4), t. **17**, p. 410). La sol. dans C^2H^5OH absolu, additionnée d'éther anh. et placée à la glacière, a fourni au bout de 2 ans des crist. sucrés, un peu amers, F. 130-135°, non réducteurs, $\alpha_D = -28°.16$, subissant l'hydrolyse chimique et biologique. R. FABRE.

Influence de la glycérine sur l'activité de l'invertine ; E. BOURQUELOT (*C. R.*, t. **165**, p. 567 ; 10.1917). — L'activité de l'invertine est d'autant plus affaiblie qu'il existe plus de glycérine dans le milieu. Sans glycérine, l'hydrolyse du saccharose est complète en 7 jours ; s'il en existe 10 0/0, il faut 27 jours, et dans la proport. de 50 0/0, l'hydrolyse atteint 21 0/0 du sucre en ce même temps. R. FABRE.

Sur les phénomènes biochimiques d'oxydo-réduction ; ABELOUS et **ALOY** (*C. R.*, t. **165**, p. 270 ; 8.1917). — Si l'on ajoute à du lait simultanément ClO^3K et ald. salicylique, et que l'on maintienne à l'étuve à 40°, on constate qu'il y a réduction progressive du chlorate et form. d'ac. salicylique. Il suffit d'ajouter au lait une subst. oxydable, pour que l'action hydrogénante puisse s'exercer ; c'est le coferment de Bach (*Arch. d. sc. phys. et nat. de Genève*, t. **37**, 1911). Dans l'organisme, ces réactions exo et endothermiques sont en étroite corrélation. R. FABRE.

Influence des matières minérales sur la germination du pois; **L. MAQUENNE** et **E. DEMOUSSY** (*C. R.*, t. **165**, p. 45; 7.1917). — Ca paraît être le seul corps qui, en l'absence de tout autre, puisse assurer la germination du pois, même à des doses très faibles, Les métaux nocifs (Pb, Cu, Zn), ne favorisent pas la croissance des racines au-dessous de leur dose toxique. Après Ca, à $0^{mgr},05$ par graine, se rangent, mais moins favorables, Sr, Mn, Al, Ba et Mg; les autres métaux (Na, K, Zn, Pb, Cu) ne semblent avoir aucun effet immédiat. R. FABRE.

De l'utilisation du marron d'Inde; **A. GORIS** (*C. R.*, t. **165**, p. 345; 10.1917). — La partie cotylédonaire contient 2 0/0 de mat. grasses, 6 0/0 de mat. azotées et 20 à 30 0/0 d'amidon. Pour priver ce dernier des principes amers et des saponines, on lave à l'eau HCl 1/1000. R' 20 à 25 0/0 de farine sans goût ni odeur à grains d'amidon irréguliers. Le tourteau est aussi dénué d'amertume et peut servir à l'alimentation du bétail. R. FABRE.

Les graines de betteraves à sucre; **E. SAILLARD** (*C. R.*, t. **165**, p. 508; 10.1917).

Sur l'emploi de l'iodure d'amidon dans le traitement des plaies infectées; **A. LUMIÈRE** (*C. R.*, t. **165**, p. 375; 9.1917),

Des antiseptiques réguliers et irréguliers; **Ch. RICHET** et **H. CARDOT** (*C. R.*, t. **165**, p. 491; 10.1917).

Sur les propriétés antiseptiques de l'air nitreux; **H. COLIN** (*C. R.*, t. **165**, p. 194; 7.1917). — Le pouvoir antiseptique attribué par Priestley (*Philosophical Transactions*, t. **62**, p. 210) à l'air nitreux (NO) revient uniquement à NO^3H se formant à la faveur de l'air humide. R. FABRE.

Amélioration du pain de guerre par neutralisation des ferments du son; **LAPICQUE** et **LEGENDRE** (*C. R.*, t. **165**, p. 361; 8.1917).

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 MARS 1918.

Présidence de M. C. POULENC, *président.*

1° *Séance extraordinaire*

Les comptes de l'exercice 1917 sont approuvés à l'unanimité, ainsi que le Budget prévisionnel pour 1918.

2° *Séance ordinaire*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre non résidant :

M. Clifford Steele REDFIELD, ingénieur-chimiste à Trenton, P. O. Box 502 (U. S. A.).

Est présenté pour être membre non résidant :

M. LEMARCHAND, chargé du cours de chimie analytique à la Faculté des Sciences de Lyon, à Epierre, présenté par MM. PIERRON et POULENC.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Le *Bulletin de l'Union nationale des Associations d'anciens élèves des Ecoles de Chimie*;

Le *Cours de Chimie* (*Lois générales, métalloïdes*), de Marcel Boll;

Rapport sur les opérations du service d'inspection des établissements classés dans le département de la Seine pendant l'année 1916, de E. Portier;

Contribution à l'étude du « Proteus vulgaris » Hauser, thèse pour le doctorat d'Université, de Valle Miranda;

Oude Chemische Werktuigen en Laboratoria van Zosimos tot Boerhaave, de H. J. Backer.

La Société de Chimie Industrielle a envoyé à la Société chimique le compte rendu de la séance d'inauguration de ses travaux, qui a été tenue le samedi 16 mars, sous la présidence de M. Clémentel, ministre du Commerce.

Action de l'acide iodhydrique sur la cinchonine et sur ses isomères : la cinchoniline, la cinchonigine et l'apocinchonine.

M. Léger a constaté que HI, en agissant sur ces quatre bases, ne se comporte pas tout à fait de même que HBr.

Tandis que HBr donne avec les quatre bases un seul corps : l'hydrobromocinchonine et que, dans le cas de la cinchonigine et de l'apocinchonine, il y a production simultanée d'un composé isomère : l'hydrobromapocinchonine ; HI, au contraire, ne donne de l'hydroiodocinchonine qu'avec la cinchonine et la cinchoniline.

HI donne avec la cinchonigine et l'apocinchonine de grandes quantités d'hydroiodapocinchonine, alors que HBr ne donne, avec les mêmes bases, que fort peu d'hydrobromapocinchonine, le produit principal de la réaction étant l'hydrobromocinchonine.

Deux raisons peuvent être invoquées pour expliquer cette différence d'action : 1° fixation de HI sur les bases beaucoup plus rapide que celle de HBr ; 2° résistance des bases hydroiodées à l'action ultérieure de HI.

La plupart des considérations théoriques qui ont été exposées au sujet des bases hydrobromées et des alcaloïdes qui leur donnent naissance trouvent ici leur application. Enfin, la division des quatre bases examinées en deux groupes de deux bases chacun trouve, une fois de plus, sa justification.

Détermination du titre des solutions d'acide chlorhydrique par pesée du chlorure d'ammonium.

M. Auger a déterminé les conditions dans lesquelles on peut doser une solution de HCl sursaturée d'ammoniaque pure en évaporant à sec et pesant NH^4Cl.

En présence des résultats d'apparence contradictoire obtenus par Kraut qui a observé des pertes sensibles du sel au B.-M. dans une capsule de platine, et de ceux de Villiers, qui recommande le séchage dans une fiole conique à l'étuve à 105°, M. Auger a effectué ses essais avec des vases de formes variées et vérifié que :

1° Le NH^4Cl est très nettement volatil à 100° et même à 90° dans un vase plat, de verre ou de platine; 2° Dans les conditions données par Villiers, il n'y a pas de pertes sensibles. Cependant comme, dans ce dernier cas, l'évaporation de 50 cc. de liquide exige un temps considérable, 15 h. environ, il recommande l'emploi de gobelets de forme légèrement conique, chauffés au B.-M. L'évaporation est terminée en 4 à 5 h. et les pertes par évaporation du sel sec ont été nulles après plusieurs heures de chauffe.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 22 MARS 1918.

Présidence de M. DERRIEN, *vice-président.*

Le procès-verbal de la séance du 21 décembre est lu et adopté.

MM. ASTRUC et DERRIEN ont étudié le citrate de soude, actuellement employé dans nos ambulances du front pour rendre incoagulable le sang transfusé.

Les auteurs rappellent tout d'abord qu'au point de vue des réactions acidimétriques, l'acide citrique se comporte comme un acide nettement tribasique à la phtaléine du phénol, à la teinture de tournesol, au tournesol orcine, à l'acide rosolique, au bleu Poirrier, etc.; à l'hélianthine A le virage est peu net et se trouve compris entre 1 molécule et 1 molécule et demie d'alcali, pour 1 molécule d'acide (d'autres colorants organiques se comportent de la même manière).

Le citrate de soude usité en chirurgie est le sel trisodique qui, théoriquement, doit être *neutre à la phénolphtaléine* (contrairement au phosphate trisodique auquel on le compare parfois, à tort, et qui est fortement alcalin à ce réactif). En réalité, les citrates trisodiques commerciaux sont assez souvent un peu alcalins; on peut admettre que $0^{gr},50$ de ces corps dissous dans quelques centimètres cubes d'eau ne doivent exiger que l'addition de une ou deux gouttes de solution décinormale acide ou alcaline pour ramener la neutralité en présence de phtaléine du phénol. Une alcalinité trop forte serait due à du carbonate de soude provenant du mode d'obtention du citrate : saturation de l'acide

citrique par du bicarbonate de soude et évaporation *à chaud* pour amener la cristallisation. Au surplus, la proportion des composants donnée par quelques ouvrages n'est pas très précise; on indique, en effet, 75 parties de bicarbonate de soude pour 57 gr. d'acide citrique; or, 57 gr. d'acide citrique cristallisé exigent seulement 68gr,40 de bicarbonate de soude anhydre; mieux vaudrait donc formuler : 100 parties d'acide citrique cristallisé et 120 parties de CO^3NaH. Il n'en est pas moins évident que l'emploi de citrates de soude trop alcalins peut présenter des inconvénients, le carbonate de soude ayant sur les globules sanguins et les tissus, une action nettement nocive; il ne semble pas inutile de rappeler ces faits, surtout lorsque le citrate trisodique est injecté en solutions (Lichwitz, Chaton) à des concentrations voisines de 33 gr. par litre.

MM. Derrien et Astruc attirent encore l'attention sur la teneur du citrate de soude en eau de cristallisation. Cette quantité d'eau est fort variable avec les échantillons de ce sel qui est, par nature, efflorescent; il est même assez difficile d'en effectuer une détermination exacte à l'étuve, les dernières parties d'eau n'étant chassées qu'à haute température et avec peine.

Mais il est simple de doser le sodium à l'état de SO^4Na^2 par calcination ménagée de 1 gr. de produit, en présence d'un excès d'acide sulfurique. Ce procédé pondéral donne des résultats exacts, alors que, par alcalimétrie, il n'est pas possible d'avoir la moindre indication de quelque valeur, sur la composition du citrate trisodique.

Par ce procédé pondéral de dosage, on constate que les citrates trisodiques commerciaux et même ceux que les auteurs ont préparés renferment 2, 4, 5 ou 5 1/2 H^2O. Ceci est bien d'accord avec certains livres de chimie qui donnent le citrate trisodique avec nAq; suivant les conditions de l'expérience, il cristallise en prismes rhombiques avec 3 ou $5H^2O$, ou en prismes monocliniques avec $2H^2O$ (d'après Encyclop. Frémy, t. 63, p. 2911); en outre, les ouvrages de pharmacie indiquent, à tort, $11H^2O$, oubliant de doubler la formule du citrate et c'est une erreur qu'il convient de relever.

Il résulte de ces considérations que si le physiologiste veut avoir une solution contenant une quantité bien déterminée de citrate trisodique calculé anhydre, il doit savoir à quel degré d'hydratation du sel il a affaire. Et le Codex, en particulier, devrait porter le citrate trisodique au nombre des produits chimiques officinaux, avec l'essai qui comprendrait : l'examen de la

neutralité à la phénolphtaléine, la recherche des carbonates, tartrates, oxalates, sulfates et autres sels, du calcium, de l'arsenic, du plomb, du cuivre et autres métaux, et le dosage du sodium à l'état de sulfate de sodium.

Peut-être, enfin, conviendrait-il d'étudier physiologiquement le citrate de sodium et de potassium (trisodique et tripotassique) qui parait de constitution plus fixe, puisqu'il cristallise régulièrement avec $3H^2O$ et est inaltérable à l'air.

M. Fonzes-Diacon fait une communication sur les aluminates et ferrites de calcium et de magnésium.

En faisant naître ces combinaisons — par action sur des solutions d'alun ammoniacal ordinaire ou d'alun de fer et d'ammoniaque de liqueurs boriquées calciques ou magnésiennes — au contact d'une plaque de verre dépolie, elles contractent une rapide et forte adhérence avec celle-ci et peuvent alors retenir l'encre lithographique ; on peut baser sur cette propriété un procédé de report d'une épreuve tracée à l'aide d'une encre ammoniacale permettant d'en effectuer de nombreux tirages.

Ce procédé donne de bons résultats comme il est permis à la Section de s'en assurer d'après les épreuves qui lui sont présentées.

L'alun de chrome, dans les mêmes conditions, ne donne rien de semblable.

Cette adhérence rapide des aluminates et des ferrites de calcium et de magnésium à une surface dépolie, fournit une démonstration du rôle que joue la rouille dans l'adhérence du ciment aux barres de fer pendant la prise du sidéro-ciment.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 19. — Action de l'iodure de méthylène sur la *des*-diméthylpipéridine (diméthylamino-pentène-1.4) ; par MM. Amand VALEUR et Emile LUCE.

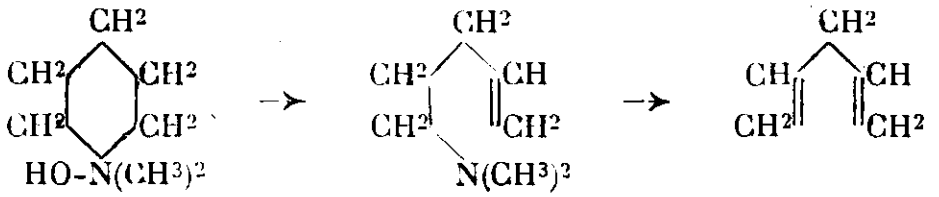
(26.2.1918)

En appliquant à la pipéridine $C^5H^{11}N$ sa méthode de dégradation par méthylations successives, Hofmann (1) obtint intermé-

(1) Hofmann, *D. ch. G.*, 1881, t. 14, p. 659.

diairement une base $C^7H^{15}N$ qu'il nomma diméthylpipéridine, et, finalement, un carbure non saturé C^5H^8, le pipérylène.

Les travaux de Ladenburg (1) et de Merling (2) permirent d'interpréter les réactions de la manière suivante :



Hydrate de diméthylpipéridinium. Diméthylpipéridine. Pipérylène.

Dans la suite, Thiele (3), ayant constaté la formation d'acide acétique et d'acide formique, par oxydation du pipérylène, au moyen du permanganate de potassium, proposa de considérer ce carbure comme le pentadiène-1.3 (4) :

$$CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH^2$$

Le résultat obtenu par Thiele remettait en question la formule de structure de la diméthylpipéridine. En effet, la migration de la double liaison pouvait se produire déjà au cours de la décomposition de l'hydrate de diméthylpipéridinium (5), de sorte que la diméthylpipéridine pouvait être ou le diméthylamino-1-pentène-4 :

(I) $$CH^2{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}N(CH^3)^2$$

ou le diméthylamino-1-pentène-3 :

(II) $$CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}N(CH^3)^2$$

(1) Ladenburg, *D. ch. G.*, 1883, t. **16**, p. 2057.

(2) Merling, *D. ch. G.*, 1886, t. **19**, p. 2628 ; *Lieb. Ann.*, 1891, t. **264**, p. 310.

(3) Thiele, *Lieb. Ann.*, 1901, t. **319**, p. 226.

(4) D'après cette formule, l'oxydation devrait fournir les acides formique, acétique et oxalique ; la présence de ce dernier acide n'a pu être établie.

(5) Harries et Düvel (*Lieb. An.*, 1915, t. **410**, p. 67), ont observé une migration de cet ordre dans la décomposition du diéthylacétal du méthylhydrate de l'aldéhyde diméthylaminobutyrique

$$(HO)(CH^3)^2N - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH(OC^2H^5)^2$$

qui fournit, non pas le diéthylacétal du bulénal-3 attendu,

$$CH^2{=}CH - CH^2 - CH(OC^2H^5)^2,$$

mais bien son isomère crotonique

$$CH^3 - CH{=}CH - CH(OC^2H^5)^2.$$

Les travaux récents de Harries et Düvel (1) ont tranché la question en faveur de la première de ces formules.

Ces auteurs, en soumettant la diméthylpipéridine à l'action successive de l'ozone et de l'eau, obtinrent les aldéhydes formique et δ-diméthylaminobutyrique :

$$CH^2O \quad \text{et} \quad CHO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}N(CH^3)^2$$

Ce résultat est en plein accord avec l'ancienne formule de Ladenburg et de Merling, qui fait de la diméthylpipéridine le diméthylamino-1-pentène-4. Si, au contraire, la diméthylpipéridine avait répondu à la formule d'un diméthylamino-1-pentène-3, elle se fût scindée par l'action de l'ozone en donnant de l'éthanal et de l'aldéhyde diméthylaminopropionique :

$$CH^3\text{-}CHO \quad \text{et} \quad CHO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}N(CH^3)^2$$

La double liaison dans la diméthylpipéridine est donc bien située entre les atomes de carbone 4 et 5. Bien plus, *elle est remarquablement stable.* Harries et Düvel (2) ont, en effet, essayé en vain de transformer la base en 1.3-diméthylaminopentène par l'action de l'amylate de sodium en solution dans l'alcool amylique bouillant. Nous verrons, au cours de ce travail, que ce déplacement de la double liaison peut cependant s'obtenir aisément par une autre voie.

Le nom de *diméthylpipéridine* fut donné par Hofmann pour marquer que cette base se rattache expérimentalement à la pipéridine. Ce nom fut conservé par les autres expérimentateurs. Toutefois, pour éviter les confusions auxquelles peut prêter cette terminologie, appliquée dans ce cas et dans d'autres analogues, Willstætter proposa de faire précéder les noms des bases obtenues dans ces réactions de dégradation, du préfixe *des*. Ce mode de nomenclature a l'avantage de rappeler la filiation des produits. Cela a d'autant plus d'intérêt, qu'à partir de ces bases non saturées à chaînes ouvertes, il est possible par certaines réactions, de revenir à une chaine hétérocyclique identique ou non à celle dont ils sont issus.

Parmi ces réactions de cyclisation, auxquelles se prête la *des*-diméthylpipéridine, celle que produit l'acide chlorhydrique a été élucidée la première. Merling (3) montra, en effet, que cet acide

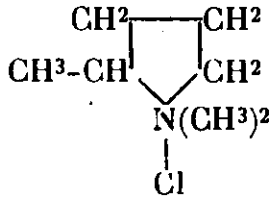
(1) Harries et Düvel, *Lieb. Ann.* 1915, t. **410**, p. 17, 54 et suiv.
(2) Harries et Düvel, *loc. cit.*
(3) Merling, *Lieb. Ann.*, 1894, t. **264**, p. 310.

se fixe sur la double liaison de la diméthylpipéridine, en donnant un produit d'addition qui se cyclise en chlorométhylate de diméthylpyrrolidine :

$$CH^2{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}N(CH^3)^2 + HCl$$

$$\rightarrow CH^3\text{-}CHCl\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}N(CH^3)^2$$

$$\rightarrow$$



Il importe d'observer que cette réaction se fait à température relativement élevée. Elle a été en effet réalisée par Merling (1) en faisant passer un fort courant d'acide chlorhydrique dans du chlorhydrate de diméthylpipéridine chauffé à 200-210°. Il en résulte que l'explication précédente est puremént théorique, car le chlorométhylate transitoirement formé n'a pas été isolé. Il se trouve décomposé, dès sa formation, en chlorure de méthyle et N-méthyl-α-méthylpyrrolidine qui s'unit à l'acide chlorhydrique.

Moureu et Valeur (2) ont étudié avec soin les conditions dans lesquelles les sels d'α-méthylspartéine, base non saturée issue de la rupture d'un noyau pipéridique, se cyclise en composés pyrrolidiques. Ils ont effectué très aisément cette transformation par les acides sulfurique et iodhydrique étendus ; ce dernier acide la réalise déjà dès la température ordinaire. A. Valeur a également réalisé, dans des expériences non encore publiées, une cyclisation de même ordre en faisant agir l'acide hypochloreux sur l'α-méthylspartéine. Il nous a donc paru intéressant d'appliquer ces divers modes de cyclisation à la des-diméthylpipéridine, base la plus simple du groupe après la des-diméthylpyrrolidine. Nos essais ne nous ont conduit qu'à des résultats négatifs. La des-diméthylpipéridine, bien que de constitution plus simple, montre donc infiniment moins de tendance à la cyclisation que la des-α-méthylspartéine, tout au moins vis-à-vis des acides iodhydrique, sulfurique et hypochloreux.

Par contre, on observe même facilité de cyclisation chez l'une et l'autre bases, sous l'influence des halogènes. Les cyclisations dues aux halogènes présentent un intérêt particulier, car elles

(1) Merling, *loc. cit.*, p. 321.

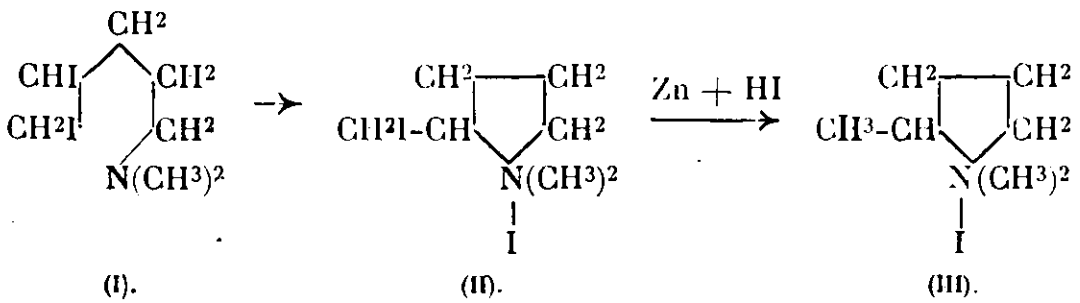
(2) Ch. Moureu et A. Valeur, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, 1908, t. 31, p. 686, 693. — A. Valeur, *Ibid.*, 1909, t. 5, p, 31.

s'effectuent très aisément à la température ordinaire. Ladenburg (1) obtint, par l'action de l'iode sur la diméthylpipéridine, un iodure auquel il attribuait la formule :

$$CH^2I\text{-}CHI\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}N(CH^3)^2$$

Merling (2), en fixant le brome sur la base, prépara un composé qu'il reconnut être un bromure d'ammonium quaternaire bromé et que avec Howard et Roser (3) il considéra comme un dérivé pipéridique.

En réalité, la cyclisation ne régénère point le noyau pipéridique, mais donne naissance à une nouvelle chaîne fermée de nature pyrrolidique, comme l'a montré plus tard R.-W. Willstætter (4). Cet auteur a établi que le produit de l'action de l'iode sur la diméthylpipéridine, soumis à la réduction par la poudre de zinc et l'acide iodhydrique au-dessous de 0°, se transforme quantitativement en iodure de diméthyl-α-méthylpyrrolidine-ammonium (III). Dès lors, la réaction doit être représentée de la manière suivante :



La formation d'iodure de diméthyl-α-iodométhylpyrrolidine-ammonium (II) se fait avec la plus grande facilité. Il suffit d'ajouter une solution alcoolique d'iode à une solution de diméthylpipéridine dans l'alcool; l'iodure d'ammonium quaternaire se précipite immédiatement, sans qu'on puisse saisir expérimentalement la formation du produit normal I résultant de la saturation de la double liaison par l'iode.

L'extrême facilité avec laquelle s'opère cette réaction nous a fait penser qu'une condensation analogue pouvait intervenir, quand on unit l'iodure de méthylène à la diméthylpipéridine. Dans cette hypothèse, la cyclisation pouvait se réaliser de deux façons différentes, suivant le mode de fixation de l'iodure de méthylène sur

(1) Ladenburg, *Lieb. Ann.*, 1888, t. **247**, p. 58, 61.
(2) Merling. *D. ch. G.*, 1884, t. **17**, p. 2139, et 1886. t. **19**, p. 2628.
(3) Howard et Roser, *D. ch. G.*, 1886, t. **19**, p. 1601.
(4) R.-W. Willstætter, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 365.

la double liaison. On pouvait avoir, en effet, les deux réactions suivantes :

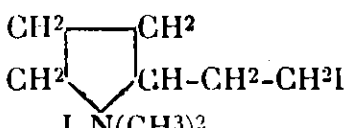
$$CH^2=CH-CH^2-CH^2-CH^2-N(CH^3)^2 + CH^2I^2$$

(I) $$\rightarrow CH^2I-CH^2-CHI-CH^2-CH^2-CH^2-N(CH^3)^2$$

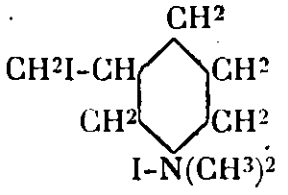
et :

(II) $$CH^2I-\underset{\underset{CH^2I}{|}}{CH}-CH^2-CH^2-CH^2-N(CH^3)^2$$

Les composés (I) et (II) donneraient naissance l'un et l'autre par cyclisation à des chaînes fermées, l'une pyrrolidique (formule III), l'autre pipéridique (formule IV) :



(III).



(IV).

On pouvait espérer trancher aisément entre ces deux formules, en soumettant à la réduction le produit obtenu. Les formules (III) et (IV) devraient, en effet, conduire respectivement, par transformation du groupe CH^2I en CH^3, à l'iodométhylate de N-méthyl-α-éthylpyrrolidine et à l'iodométhylate de N-méthyl-β-pipécoline.

Ladenburg (1) a montré que l'iodure de méthylène se fixe sur la diméthylpipéridine, en donnant un produit d'addition de composition $C^8H^{17}NI^2$, dont il se borne à mentionner qu'il fond sous l'eau, et ne cède à l'oxyde d'argent qu'une partie de son iode.

Nous avons reproduit très aisément le composé de Ladenburg, en faisant réagir, à la température ordinaire, l'iodure de méthylène, en léger excès, sur la base. Nous avons ainsi obtenu un produit de composition $C^8H^{17}NI^2$, fusible à 163° en se décomposant. Ce corps ne cède au nitrate d'argent que la moitié de son iode. Traité par l'oxyde d'argent humide, il fournit une solution alcaline, qui le régénère par addition d'iodure de potassium. *Le produit est donc un iodure d'ammonium quaternaire.*

Il restait à vérifier qu'il possédait un noyau pyrrolidique ou pipéridique. Dans ce but, nous avons tenté de remplacer, par un atome d'hydrogène, l'atome d'iode que nous supposions engagé dans un groupe CH^2I. R.-W. Willstaetter (2) a effectué un remplacement

1) Ladenburg, *D. ch. G.*, 1881, t. **14**, p. 1347.
2) Willstaetter, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 375.

de cet ordre en soumettant à l'action du zinc et de l'acide iodhydrique au-dessous de 0° l'iodure de N-diméthyl-α-iodométhylpyrrolidine-ammonium. De même, A. Valeur (1) a pu passer de la diiodo-α-méthylspartéine à l'iodométhylate d'isospartéine, par l'action de l'acide iodhydrique et du phosphore.

En faisant réagir ce dernier réactif sur le produit d'addition de l'iodure de méthylène à la diméthylpipéridine, nous n'avons point constaté d'élimination d'iode, mais bien une fixation d'acide iodhydrique. Il se forme ainsi *un composé triiodé* $C^8H^{18}NI^3$, fusible à 136,5-137°,5 en se décomposant. La formation de ce composé indique qu'il ne s'est pas produit de cyclisation, puisque la double liaison de la diméthylpipéridine persiste après l'action de l'iodure de méthylène. Il en résulte que celui-ci se fixe sur l'atome d'azote, à la manière de l'iodure de méthyle, en donnant le composé :

$$CH^2=CH-CH^2-CH^2-CH^2-N(CH^3)^2(CH^2I)I$$

Le dérivé triiodé, fusible à 136,5-137°,5, résulte de la fixation de l'acide iodhydrique sur la double liaison :

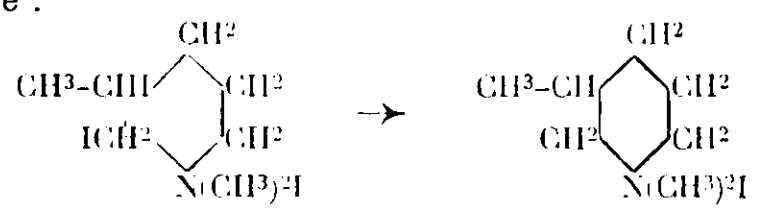
$$CH^3-CHI-CH^2-CH^2-CH^2-N(CH^3)^2(CH^2I)I$$

Ce composé cède 2 atomes d'iode au nitrate d'argent. Traité par un excès d'oxyde d'argent humide, il fournit une solution alcaline d'hydrate d'ammonium quaternaire qui, après concentration et addition d'iodure de potassium, laisse précipiter un *composé diiodé* $C^8H^{17}NI^2$, fusible à 143-144°. Ce dérivé, isomère du produit d'addition de l'iodure de méthylène à la diméthylpipéridine, répond, suivant toute vraisemblance, à la structure suivante :

$$CH^3-CH=CH-CH^2-CH^2-N(CH^3)^2(CH^2I)I$$

et ne diffère du produit primitif, que par la position de la double liaison.

Si l'on considère la formule du dérivé triiodé, on voit que l'enlèvement des deux atomes d'iode, appartenant respectivement aux groupes CHI et CH^2I, doit permettre la reconstitution du noyau pipéridique :



On devrait ainsi obtenir l'iodométhylate de N-méthyl-β-pipéco

(1) A. Valeur, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, 1909, t. 5, p. 35-44.

line. Ce corps a déjà été préparé par Ladenburg et Hesekiel (1), puis par Merling (2). Son point de fusion serait, d'après les premiers auteurs, 191-192°,5, et, d'après Merling, 196-197°. Malgré cette divergence dans les points de fusion, l'identification du produit de la réaction n'aurait vraisemblablement pas présenté de difficulté.

Là encore, l'expérience n'a point vérifié nos prévisions. En faisant agir sur le composé triiodé le zinc, en présence d'alcool, ou en milieu acétique étendu, on enlève bien 2 atomes d'iode, mais sans qu'une cyclisation s'ensuive. On obtient un mélange où prédomine l'*iodométhylate de diméthylamylamine normale* :

$$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-N(CH^3)^3I$$

Cet iodométhylate a été préparé synthétiquement par nous, en vue de cette comparaison.

Outre cet iodométhylate, il semble se former également le produit non saturé :

$$CH^3-CH=CH-CH^2-CH^2-N(CH^3)^3I$$

car l'hydrate d'ammonium, préparé à l'aide du produit de la réduction, réduit à froid le permanganate de potassium en solution sulfurique, alors que l'hydrate d'ammonium dérivé du produit synthétique est sans action sur ce réactif.

Ce résultat nous a incités à étudier l'action du même mélange réducteur, acide acétique et zinc, sur l'iodure de méthylène-desdiméthylpipéridine :

$$CH^2=CH-CH^2-CH^2-CH^2-N(CH^3)^2(CH^2I)I$$

et sur son isomère fusible à 143-144° :

$$CH^3-CH=CH-CH^2-CH^2-N(CH^3)^2(CH^2I)I$$

Avec ces deux composés, la réaction essentielle consiste dans la réduction du groupe CH^2I en CH^3 (3). La double liaison est conservée. Toutefois la réduction s'accompagne partiellement de

(1) Ladenburg et Hesekiel, *Lieb. Ann.*, 1888, t. **247**, p. 69.

(2) Merling, *Lieb. Ann.*, 1893, t. **278**, p. 5.

(3) La facile réduction du groupe CH^2I en CH^3 paraît être d'ordre général. Nous avons vérifié ce fait sur la combinaison de l'iodure de méthylène avec la triméthylamine, amine tertiaire la plus simple. En faisant agir le zinc et l'acide acétique sur l'iodure de méthylène-triméthylamine $(CH^2I)N(CH^3)^3I$, nous avons obtenu l'iodure de tétraméthylammonium $N(CH^3)^4I$ à l'état de pureté avec des rendements dépassant 75 0/0.

la migration de la fonction éthylénique. On obtient, en effet, à côté du produit normal attendu, une certaine quantité d'un isomère. Dans les produits de réduction de l'iodure d'iodométhyl-diméthylpentène-ammonium-1.4, nous avons caractérisé, à l'état de chloraurate pur, le produit normal attendu, c'est-à-dire l'iodométhylate de des-diméthylpipéridine :

$$CH^2{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}N(CH^3)^3I$$

Cependant, comme l'iodométhylate provenant de la réduction ne fond pas rigoureusement au même point que le produit préparé à partir de la diméthylpipéridine, il y a lieu de penser qu'il est mélangé de l'isomère :

$$CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}N(CH^3)^3I$$

D'autre part, avec l'*iodure d'iodométhyl-diméthylpentène-ammonium-1.3*, nous avons obtenu un mélange d'iodométhylates de composition $C^8H^{18}NI$ fondant mal entre 189° et 210°. Ce mélange a été transformé en chloraurates, qu'un fractionnement a séparés en deux sels fondant respectivement à 89-91° et à 116° en se décomposant, et possédant une teneur en or en accord avec la formule $C^8H^{18}NCl,AuCl^3$. Ces deux sels diffèrent à la fois des chloraurates des chlorométhylates de diméthylamylamine et de des-diméthylpipéridine.

L'un des iodométhylates répond évidemment à la formule du normal attendu :

$$CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}N(CH^3)^3I$$

L'autre est vraisemblablement un isomère résultant du déplacement de la double liaison :

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}N(CH^3)^2I$$

On peut expliquer la formation de ce composé de la manière suivante. Au cours de la réduction par le zinc et l'acide acétique, le milieu dans lequel se produit la réaction contient de l'ioduro de zinc qui, en présence d'acide acétique, donne lieu à un équilibre avec formation d'acide iodhydrique. Cet acide se fixe sur la double liaison sur les atomes de carbone 2 et 3, puis se détache en créant de nouveau une double liaison entre les atomes 3 et 4 :

$$CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}N(CH^3)^2(CH^2I)I$$
$$\rightarrow CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHI\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}N(CH^3)^2(CH^2I)I$$
$$\rightarrow CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}N(CH^3)^2(CH^2I)I$$

Ensuite la réduction du groupe CH^2I en CH^3 intervient.

Ces faciles déplacements de la double liaison, sous l'influence de l'acide iodhydrique, méritent d'être notés. En effet, nous avons mentionné plus haut que la diméthylpipéridine ne se cyclise pas par l'acide iodhydrique ; elle n'a donc point de tendance à fixer cet acide. D'autre part, si elle absorbe aisément les halogènes, pour donner des dérivés d'addition qui se cyclisent aussitôt, par contre, dès que, l'azote passant à l'état pentavalent, la cyclisation est devenue impossible, la propriété de fixer les halogènes disparait. C'est ainsi que nous avons observé que l'iodométhylate de diméthylpipéridine ne fixe pas le brome à froid.

Enfin, nous avons indiqué plus haut que Harries et Düvel (1) n'ont pu obtenir le déplacement de la double liaison de la diméthylpipéridine par l'action de l'amylate de sodium en solution amylique bouillante. La fixation préalable de l'iodure de méthylène sur la diméthylpipéridine favorise donc singulièrement l'aptitude à fixer l'acide iodhydrique, et, par suite, les migrations de la double liaison.

En somme, l'idée théorique qui nous avait guidés dans ce travail ne s'est pas trouvée vérifiée par l'expérience. Néanmoins, nous avons pu, au cours de nos recherches, observer quelques faits qui nous ont paru présenter un certain intérêt.

La partie expérimentale est exposée dans les mémoires suivants.

N° 20. — Préparation et essais de cyclisation de la *des*-diméthylpipéridine (diméthyl-aminopentène-1.4) ; par MM. Amand VALEUR et Emile LUCE.

(26.2.1918)

Préparation. — Nous avons préparé la diméthylpipéridine par la méthode d'Hofmann (2) modifiée : 100 gr. de pipéridine, dissous dans 200 gr. d'alcool à 95°, sont mélangés avec 156 gr. de potasse caustique, en solution dans 780 gr. d'alcool à 95° dans un ballon plongé dans l'eau froide. Au moyen d'un tube à brome, on fait écouler goutte à goutte 418 gr. d'iodure de méthyle ($2^{mol},5$). On observe bientôt un notable dégagement de chaleur et l'apparition de cristaux à chaque addition d'iodure de méthyle. Le dépôt cristallin, essoré le lendemain, pèse 350 gr.

Les cristaux sont incolores, très solubles dans l'eau, et laissent par calcination un résidu minéral, qui présente les caractères des

(1) Harries et Düvel, *loc. cit.*, p. 69.
(2) Hofmann, *D. ch. G.*, 1881, t. 14, p. 661.

sels de potassium. Le produit est un mélange d'iodure de diméthylpipéridinium et d'iodure de potassium, qui répond, d'après l'analyse à la composition $5C^7H^{16}NI + 4KI$:

Analyse. — Subst., 0gr,3114; AgI, 0gr,3529. — Trouvé : I 0/0, 61.25. — Calculé pour $5C^7H^{16}NI^2 + 4KI$, I 0/0, 61.15.

On sépare facilement les deux sels par des traitements méthodiques par l'alcool méthylique bouillant : l'iodure de potassium est peu soluble, même à chaud, dans ce solvant, tandis que l'iodométhylate s'y dissout en totalité.

On a donc traité à reflux le mélange cristallisé des deux iodures par 350 cc. d'alcool méthylique à l'ébullition, durant une demi-heure. On a décanté la solution alcoolique bouillante et soumis le résidu à un traitement identique avec 175 cc. d'alcool méthylique bouillant. Il restait finalement un résidu d'iodure de potassium pur qui pesait 152 gr.

Les liqueurs méthyliques réunies ont laissé déposer à froid 15 gr. d'un mélange d'iodure de potassium et d'iodure d'ammonium quaternaire, contenant 57.15 0/0 d'iode ; on a filtré, puis concentré la solution alcoolique jusqu'à moitié de son volume. Pendant cette concentration, il s'est déposé encore 26 gr. de KI sensiblement pur. On a filtré la liqueur alcoolique chaude, puis évaporé celle-ci jusqu'à sec. Le résidu, qui pesait 151 gr., était constitué par de l'iodure organique mélangé d'une faible quantité d'iodure minéral.

Les produits organiques impurs réunis (166 gr.) ont été dissous au bain-marie bouillant dans 80 cc. d'eau distillée ; après refroidissement, on a essoré 69 gr. de belles aiguilles d'iodure de diméthylpipéridinium pur, ne laissant aucun résidu minéral par calcination. Pour retirer la grande quantité de ce corps resté dans les eaux mères, nous avons utilisé l'insolubilité bien connue des iodométhylates en liqueur fortement alcaline. Après addition aux eaux mères de 80 cc. de lessive de soude à 33 0/0, et repos de 12 heures, nous avons essoré sur amiante 45 gr. d'iodure de diméthylpipéridinium très légèrement souillé d'alcali.

Ce composé, déjà obtenu par Cahours, Hofmann, Ladenburg (1), se présente sous forme de grosses aiguilles prismatiques, très solubles dans l'eau, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, très peu soluble dans le chloroforme, insolubles dans l'éther. Les auteurs précités n'ont pas indiqué de point de fusion ; Wedekind et

(1) Cahours, *Ann. Chim. Phys.*, 3e série, 1853, t. 38, p. 94. — Hofmann, *D. ch. G.*, 1881, t. 14, p. 660. — Ladenburg, *Lieb. Ann.*, 1888, t. 247, p. 56.

Œchslen (1) ont signalé que ce corps se décompose à 334° ; nous avons observé un point de décomposition sans fusion préalable sensiblement voisin : 337° (au bloc Maquenne).

Dosage d'iode. — Subst., 0gr,5157 ; NO^3Ag, N/10 21cc,4. — Trouvé : I 0/0, 52.70. — Calculé pour $C^7H^{16}NI$: I 0/0, 52.69.

La liqueur alcoolique d'où s'étaient déposés les 250 gr. du mélange des iodures, privée d'alcool par distillation puis traitée par la lessive de soude, a fourni de nouveau 107 gr. d'iodure de diméthylpipéridinium sensiblement pur, légèrement souillé d'alcali. Il titrait en iode 52.07 0/0.

Dans cette opération, nous avons donc obtenu 221 gr. d'iodure de diméthylpipéridinium.

Nous devons ajouter que la pipéridine mise en œuvre n'est jamais totalement alcoylée. Dans cette opération l'alcool recueilli par distillation, en concentrant la solution mère, possédait une réaction basique. Il a consommé 155cc,4 d'acide sulfurique normal, ce qui correspond à 13gr,20 de pipéridine qui peuvent être d'ailleurs aisément récupérés.

Par suite 87 gr. de base ont été alcoylés et ont donné 221 gr. d'iodure de diméthylpipéridinium avec 90 0/0 du rendement théorique.

Préparation de la des-diméthylpipéridine. — Sur de l'oxyde d'argent humide et bien lavé, préparé à partir de 160 gr. d'azotate d'argent et 160 cc. de lessive de soude à 33 0/0, on verse 215 gr. d'iodure de diméthylpipéridinium dissous dans 500 cc. d'eau distillée. On laisse en contact durant 3 jours, en agitant fréquemment. Au bout de ce temps, on filtre la liqueur très fortement alcaline au tournesol et ne précipitant plus par l'azotate d'argent en liqueur nitrique ; on lave plusieurs fois le précipité. La solution alcaline réunie aux eaux de lavage est concentrée par distillation dans le vide jusqu'à 150 cc. A ce moment, on arrête la trompe ; on adapte à l'extrémité du réfrigérant un tube coudé qui pénètre dans un flacon entouré d'eau glacée, et l'on chauffe ensuite au bain d'huile.

Il distille encore de l'eau ; puis à 135-140°, la décomposition de l'hydrate d'ammonium quaternaire s'effectue très régulièrement en eau et en base. Celle-ci se dissout d'abord dans l'eau, puis se condense en formant une couche surnageant la solution saturée. A la fin de la décomposition il ne reste qu'un résidu insignifiant dans le ballon. On agite alors le liquide distillé avec une grande quantité

(1) Wedekind et Œchslen, *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 1076.

de potasse caustique. Après repos, la base est séparée par décantation, passée trois fois sur de la potasse fondue, et finalement distillée sur potasse. Elle passe entièrement à 118-120°.

Nous avons obtenu dans cette opération 85 gr. de des-diméthylpipéridine.

Rendements : 85 0/0 à partir de l'iodure de diméthylpipéridinium ; 75.2 0/0 à partir de la pipéridine alcoylée.

Essais de cyclisation : 1° *par* SO^4H^2. — On a dissous la des-diméthylpipéridine pure dans la quantité théorique d'acide sulfurique normal et l'on a chauffé 12 h. à reflux. La liqueur, rendue acide par l'acide sulfurique, et refroidie vers 10°, réduisait encore le permanganate de potassium. Traitée par la soude, elle abandonnait à l'éther la presque totalité de la base. Par addition d'iodure de potassium à la liqueur alcaline concentrée, il s'est déposé, au lieu de l'iodométhylate de diméthylpyrrolidine attendu, du sulfate de potassium. L'isomérisation par l'acide sulfurique est donc pratiquement nulle.

Dans un autre essai, la des-diméthylpipéridine a été chauffée en tube scellé à 180° avec un léger excès d'acide sulfurique normal ; le résultat s'est encore montré négatif.

2° *par* $ClOH$. — On a opéré d'abord avec une solution étendue d'acide hypochloreux titrant 2 à 2.5 0/0 préparée en faisant passer un courant de chlore dans l'oxyde jaune de mercure en suspension dans l'eau. On a employé ensuite la *chlorurée* dérivé chloré de l'urée $ClHN — CO — NH^2$ obtenu par A. Béhal et A. Detœuf (1) en faisant passer un courant de chlore sec dans l'urée maintenue à basse température. Ce produit qui se décompose par l'eau en urée et acide hypochloreux présentait l'avantage d'opérer avec une solution concentrée d'acide hypochloreux. Dans l'un ou l'autre cas, nous n'avons pas constaté de fixation.

3° *par* HI. — $6^{gr},80$ de diméthylpipéridine furent neutralisés par 65 cc. d'une solution titrant $0^{gr},119$ d'acide iodhydrique par centimètre cube. Après addition de lessive de soude, il ne se précipita aucun iodométhylate, mais la base fut simplement déplacée. Après un épuisement à l'éther, on recueillit la presque totalité du produit initial qui distillait entre 118-120°.

L'essai, également effectué à chaud en chauffant à l'ébullition la diméthylpipéridine avec une solution d'acide iodhydrique durant 7 heures, donna le même résultat négatif.

(1) A. Béhal et A. Detœuf, *C. R.*, 1911, t. 153, p. 681, 683.

N° 21. — Sur l'iodure de méthylène-*des*-diméthylpipéridine; par MM. Amand VALEUR et Emile LUCE.

(26.2.1918)

Ladenburg (1) mentionne une combinaison cristalline de l'iodure de méthylène avec la *des*-diméthylpipéridine. Il donne les résultats d'une combustion et les analyses des chloraurate et chloroplatinate correspondants.

Cet auteur n'indique pas le point de fusion du produit, il se borne à faire connaître que le composé fond sous l'eau et qu'il ne cède à l'oxyde d'argent qu'une partie de son iode. Il ajoute, fait que nous n'avons pas vérifié, qu'après filtration, la solution donne finalement une huile contenant de l'iode.

Nous avons opéré de la manière suivante :

Dans un ballon de 500 cc. on verse 25 gr. de *des*-diméthylpipéridine (1 mol.) puis, peu à peu, 66 gr. d'iodure de méthylène (1/10 en excès sur la quantité équimoléculaire). Le mélange des deux liquides ne tarde pas à se troubler et des cristaux se déposent avec léger dégagement de chaleur. On bouche le ballon et on laisse en repos à l'obscurité durant 3 jours. Au bout de ce temps, le contenu du ballon s'est pris complètement en une masse jaunâtre. On fait alors passer un courant de vapeur d'eau, qui enlève les petites quantités de base et d'iodure de méthylène non combinées. Lorsque l'entraînement est terminé, il reste dans le ballon une solution limpide jaune foncé qui, après refroidissement, laisse déposer un abondant dépôt cristallin. Celui-ci, essoré et séché à l'air libre, pèse 76 gr. Après recristallisation dans 150 cc. d'eau bouillante, on obtient 67 gr. de jolis cristaux incolores et inodores.

Pour effectuer une bonne opération, il faut opérer à froid, par simple contact des deux produits, sur une quantité de base n'excédant pas 26 à 30 gr. et ajouter un faible excès d'iodure de méthylène sur la quantité théorique (1/10). Dans ces conditions, le rendement en produit cristallisé brut est de 90 0/0. Une expérience faite à partir de 56 gr. de base avec $1^{mol},5$ d'iodure de méthylène n'a donné après une certaine élévation de température qu'un produit brun et goudronneux.

Le corps ainsi obtenu se présente en prismes anhydres peu

(1) LADENBURG, *B. ch. G.*, 1881, t. 14, p. 1347.

solubles dans l'eau froide, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, plus solubles à chaud (1), insolubles dans l'éther et le chloroforme. Ce composé fond en se décomposant à 163° en tube capillaire.

Le dosage de l'iode a été effectué par la méthode de Carius et l'action directe de l'azotate d'argent.

Analyse. — I (procédé Carius) : Subst., 0gr.2702 ; AgI, 0gr,3348. — II (précipitation directe) : Subst., 0gr,4216 ; AgI, 0gr,2597. — Trouvé I 0/0, I, 66.97 ; II, 33.29. — Calculé pour $C^8H^{17}NI^2$, I^2, 66.66 et pour I 0/0 33.33.

Ces analyses montrent que l'iodure de méthylène se fixe molécule à molécule sur la des-diméthylpipéridine et qu'un seul atome d'iode est éliminé par l'action directe du nitrate d'argent. La composition des sels doubles correspondants confirme ces résultats.

Chloraurate et chloroplatinate. — Pour préparer ces sels, on traite le dérivé diiodé en solution aqueuse par l'oxyde d'argent humide. Quand la réaction est terminée, on filtre, on acidule la solution basique ainsi obtenue par l'acide chlorhydrique, et on la verse sur des solutions concentrées de chlorure d'or ou de platine.

Le *chloraurate* se précipite sous l'aspect d'une poudre qui, au microscope, se présente sous forme de petits octaèdres jaunes. Il se réduit facilement en milieu chlorhydrique étendu à l'ébullition. Aussi, l'avons-nous purifié en le triturant soigneusement dans un mortier avec de l'eau. Séché à l'air libre, il fond à 88° et se décompose à 95°.

Analyse. — Subst., 0gr,5754 ; Au, 0gr,1924. — Trouvé : Au 0/0 33.43. — Calculé pour $(C^8H^{17}NCl)AuCl^3$: Au 0/0 33.22.

Le *chloroplatinate* (2) se précipite en fines aiguilles orangées également réductibles, fusibles à 165° en se décomposant.

Analyse. — Subst., 0gr,7214 ; Pt, 0gr,1547. — Trouvé : Pt 0/0, 21.44. — Calculé pour $(C^8H^{17}NCl)^2,PtCl^4$: Pt 0/0, 21.20.

Action de AgOH. — L'iodure de methylène-des-diméthylpipéridine est stable vis-à-vis de la soude en solution aqueuse ou

(1) En faisant recristalliser le produit dans l'eau bouillante, nous avons observé, comme Ladenburg, qu'il fond sous l'eau. Une surchauffe même légère donne une petite quantité de produits résineux bruns. Aussi convient-il de chauffer au bain d'huile avec réfrigérant ascendant ou de verser le corps dans l'eau préalablement portée à l'ébullition.

(2) Ladenburg (*loc. cit.*) avait déjà préparé et décrit ces sels, mais sans en donner les points de fusion.

alcoolique même bouillante. Par contre il perd aisément un atome d'iode par l'action de l'oxyde d'argent :

19 gr. de dérivé diiodé, dissous dans 600 cc. d'eau, sont agités pendant 10 h. avec un excès d'oxyde d'argent humide et bien lavé. Le liquide filtré, fortement basique, ne précipite plus par le nitrate d'argent en présence d'un excès d'acide azotique. Au cinquième du volume de la liqueur on ajoute 10 gr. d'iodure de potassium : il se dépose alors un précipité cristallin fusible exactement à 163° après recristallisation dans l'eau bouillante. Mélangé au produit initial, il fond également au même point.

Le produit d'addition de l'iodure de méthylène à la des-diméthylpipéridine est donc un iodure d'ammonium quaternaire : par conséquent, un atome d'iode, au moins, y est fixé sur l'azote de la base, et l'on s'explique ainsi que celui-là seul soit déplacé par l'azotate d'argent.

Sur le reste de la solution basique, concentrée dans le vide, on fit un essai de décomposition de l'hydrate d'ammonium quaternaire au bain-marie bouillant et dans le vide. En présence des produits résineux bruns obtenus en très petites quantités, nous n'avons pas poursuivi l'étude de cette réaction.

Action de l'acide iodhydrique. — Iodure d'iodométhyldiméthyliodopentane-ammonium-1.4 $CH^3-CHI-CH^2-CH^2-CH^2-N(CH^3)^2(CH^2I)I$. — 16 gr. de dérivé diiodé sont additionnés de 32 cc. d'une solution d'acide iodhydrique à 57 0/0. On chauffe légèrement au moyen d'une petite flamme en évitant de porter le mélange à l'ébullition. Dès que la dissolution est complète, on ajoute 10 cc. d'eau, on laisse refroidir et on essore sur un tampon d'amiante le dépôt cristallin. Après une recristallisation dans 10 parties d'eau bouillante, on obtient le produit à l'état pur. Lorsque l'opération est bien conduite, le rendement en dérivé triiodé brut est de 85 à 90 0/0 de la théorie.

L'*iodure d'iodométhyldiméthyliodopentane-ammonium-1.4* cristallise en longues aiguilles groupées en étoiles très peu solubles dans l'eau, fusibles en se décomposant à 136,5-137°,5.

Isomérisation de l'iodure de méthylène-des-diméthylpipéridine en iodure d'iodométhyldiméthylpentène-ammonium-1.3. — 10 gr.

Analyses (méthode Carius). — Subst., 0gr,2625; AgI, 0gr.3630. — II. Subst., 0gr,2626; AgI, 0gr,3602. — Trouvé : I 0/0, I, 74.74; II, 74.14. — Calculé pour $C^8H^{18}NI^3$: I 0/0, 74.85.

Dosage direct (méthode Charpentier et Volhard). — Subst., 0gr,1543; $NO^3AgN/10$ consommé, 20 cc. — 14 cc. = 6 cc. — Trouvé : I 0/0, 49.38. — Calculé pour I^2 dans $C^8H^{18}NI^3$: I 0/0, 49.90.

d'iodure d'iodométhyl-diméthyliodopentane-ammonium-1.4 dissous dans 1300 cc. d'eau sont agités avec un excès d'oxyde d'argent humide et bien lavé, préparé à partir de 9 gr. d'azotate d'argent. Au bout de 10 heures on filtre, on concentre la solution dans le vide et l'on y ajoute 20 gr. d'iodure de potassium. Il se dépose un précipité cristallin qui, essoré et séché à l'air libre, pèse 3gr,90. Après deux cristallisations dans l'eau bouillante, le corps se présente en petites aiguilles incolores groupées en feuilles de fougère. Il fond en se décomposant à 143-144°. Le dosage d'iode a été effectué par la méthode de Carius et par volumétrie.

Analyse. — I (Carius). Subst., 0gr,1899; AgI, 0gr,2348. — II (Carius). Subst., 0gr,1685 : AgI, 0gr,2082. — III (par volumétrie). — Subst., 0gr,1778; $NO^3AgN/10$ = 4cc,7. — Trouvé : I 0/0 I, 66.83; II, 66.78; III, 33 57. — Calculé pour $C^8H^{17}NI^2$ pour 2 et 1 at. d'iode : I 0/0, 66.66; et 33.33.

Ces résultats établissent que le nouveau composé est un isomère du produit d'addition de l'iodure de méthylène au diméthylaminopentène-1.4. L'azotate d'argent enlève la moitié de l'iode à chacun d'eux. Leurs points de fusion, 163° et 144°, prouvent qu'ils constituent deux composés différents. Ces deux isomères ne peuvent différer l'un de l'autre que par la place de la double liaison.

(I) $CH^2=CH-CH^2-CH^2-CH^2-N(CH^3)^2CH^2I.I$

(II) $CH^3-CH=CH-CH^2-CH^2-N(CH^3)^2CH^2I.I$

La formule (I) représente le dérivé diiodé primitif, fusible à 163°. La formule (II) représente l'*iodure de l'iodométhyldiméthylpentène-ammonium-1.3*, fusible à 143-144°. Dans une première phase, l'oxyde d'argent, agissant sur le triiodé, donne, sans doute, un hydrate d'ammonium à fonction alcool, mais celle-ci, très instable, se déshydrate en formant une nouvelle liaison éthylénique. En vue de confirmer cette isomérie, nous avons préparé les perchlorates correspondants.

Perchlorate d'iodométhyldiméthylpentène ammonium-1.4. — 7 gr. du dérivé diiodé fusible à 163° sont transformés par l'oxyde d'argent humide en hydrate d'ammonium quaternaire. La solution alcaline ainsi obtenue, réduite au volume de 120 cc. par concentration dans le vide, est versée dans une solution aqueuse concentrée de 3 gr. de perchlorate d'ammoniaque. Il se dégage une forte odeur d'ammoniaque et se dépose un abondant précipité cristallin qui, essoré et séché, pèse 6 gr. Recristallisé dans l'eau

bouillante, le corps se présente au microscope en tables rhomboïdales, incolores, très peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, fusibles à 119-120°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2127$; H = 758 mm. ; t^{o} = 19° ; f = 16^{mm} 3 ; N = 8^{cc}. — Trouvé : N 0/0, 4.29. — Calculé pour $C^{8}H^{17}NIClO^{4}$: N 0/0, 3.96.

Perchlorate d'iodométhyldiméthylpentène-ammonium-1.3. — 10 gr. de triiodé sont transformés par l'oxyde d'argent humide en hydrate d'ammonium. Le liquide filtré, puis concentré, est traité par le perchlorate d'ammonium. Le précipité cristallin, recristallisé dans l'eau bouillante, se présente au microscope sous forme d'aiguilles prismatiques groupées en feuilles de fougère, d'aspect totalement différent du perchlorate précédent, et fusibles à 116-117°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2437$; H = 754 mm. ; t^{o} = 18° ; f = $15^{mm},3$; N = $8^{cc},8$. — Trouvé : N 0/0, 4.11. — Calculé pour $C^{8}H^{17}NIClO^{4}$: N 0/0, 3.96.

N° 22. — Réduction de l'iodure d'iodométhyldiméthyliodopentane-ammonium-1.4 et des iodures d'iodométhyl-diméthylpentène-ammoniums-1.3 et 1.4 ; par MM. Amand VALEUR et Emile LUCE.

(26.2.1918)

1° *Réduction de l'iodure d'iodométhyldiméthyliodopentane ammonium-1.4.* — Comme nous l'avons indiqué plus haut p. 179, nous espérions obtenir par enlèvement de deux atomes d'iode aux dépens de l'iodure d'iodométhyldiméthyliodopentane-ammonium, l'iodométhylate de N-méthyl-β-pipécoline. Nous avons dans ce but fait réagir le zinc en présence d'alcool bouillant.

Action du zinc en milieu alcoolique. — A une solution de 80 gr. de dérivé triiodé dans 1200 cc. d'alcool absolu bouillant, on ajoute 260 gr. de zinc en limaille (trois fois la théorie) par pincée de 10 gr. dans l'espace de 2 h. Au bout de ce temps, on filtre la liqueur chaude qui, après refroidissement, laisse déposer 32 gr. de cristaux jaunâtres. En concentrant la solution alcoolique, on obtient encore 6 gr. de cristaux. Recristallisé dans l'alcool à 95° ou l'eau bouillante le produit se présente en forme d'octaèdres jaunâtres, peu solubles à froid dans l'eau et l'alcool, plus solubles à chaud. Il ne perd pas de poids dans le vide sulfurique ; chauffé, il noircit et se décompose vers 180°. Par calcination, il laisse un résidu d'oxyde de zinc et la solution aqueuse présente toutes les réactions des sels de zinc. L'analyse montre que ce composé est

un iodure double d'ammonium quaternaire et de zinc de composition :

$$2C^8H^{18}NI + ZnI^2 \quad \text{ou} \quad 2C^8H^{20}NI + ZnI^2$$

Analyse. — I (Carius). Subst., 0gr,1705 : AgI, 0gr,1917. — II (méthode volumétrique). Subst., 0gr,1782 ; $NO^3AgN/10$ consommé (20 cc. — 11cc,5) = 8cc,5 — Trouvé : I 0/0 I, 60.77 ; II, 60.53. — Calculé pour $2C^8H^{18}NI + ZnI^2$, I 0/0, 61.27 ; $2C^8H^{20}NI + ZnI^2$: I 0/0, 60.98.

L'identité des résultats obtenus dans ces deux analyses montre que l'iode est entièrement précipité par l'azotate d'argent à froid : cela prouve que l'iode du radical CH^2I, non décelable directement dans les dérivés diiodés et le dérivé triiodé, a été enlevé par le zinc.

Décomposition de l'iodozincate par l'oxyde d'argent. — 25 gr. d'iodozincate dissous dans 350 cc. d'eau sont agités avec de l'oxyde d'argent humide. Après 9 heures de contact, on filtre la liqueur ; celle-ci, fortement alcaline, ne précipite plus par l'hydrogène sulfuré. On la concentre par distillation dans le vide jusqu'à 80 cc., puis on y ajoute 30 gr. d'iodure de potassium et 16 cc. de lessive de soude à 33 0/0, ce qui précipite l'iodure d'ammonium quaternaire. Essoré et séché à l'air libre, celui-ci pèse 8gr,30. Recristallisé dans l'acétone, le nouveau corps se présente en aiguilles blanches, anhydres, très solubles dans l'eau, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'acétone, le chloroforme, insolubles dans l'éther. Le produit ainsi obtenu n'est pas pur ; sa teneur en iode est trop faible ; il fond mal vers 239° en se décomposant, et laisse un léger résidu à la calcination. Pour le purifier, nous l'avons traité par l'oxyde d'argent, puis neutralisé la liqueur alcaline obtenue par l'acide iodhydrique étendu ; on a évaporé dans le vide sulfurique jusqu'à sec et repris le résidu par l'acétone. L'iodure ainsi traité avait une teneur en iode concordant avec l'une des formules envisagées. Cependant il fondait toujours mal entre 237 et 242°.

Analyse. — I (Carius). Subst., 0gr,1886 ; AgI, 0gr,1701. — II (méthode volumétrique). Subst., 0gr,117 ; $NO^3AgN/10$ consommé (20 cc. — 15cc,7) = 4cc,3. — Trouvé : I 0/0 I, 48.74 ; II, 48.88. — Calculé pour $C^8H^{18}NI$: I 0/0, 49.80 ; $C^8H^{20}NI$. 49.41.

L'iodure obtenu n'est pas l'iodométhylate de la N-méthyl-β-pipécoline, car son point de fusion est très éloigné de celui donné par les auteurs pour ce dérivé pipécolique, 191-192°,5 d'après Ladenburg et Hesekiel (1), 196-197° d'après Merling (2). D'ailleurs, il

(1) Ladenburg et Hesekiel, *Lieb. Ann.*, 1888, t. 247, p. 69.
(2) Merling, *ibid.*, 1893, t. 278, p. 5.

faut remarquer que sa teneur en iode et celle de l'iodozincate s'accordent beaucoup mieux avec celle du composé $C^8H^{20}NI$, renfermant 2 atomes d'hydrogène en plus, et qui serait obtenu par réduction du dérivé triiodé.

Puisqu'il y avait réduction, celle-ci devait s'effectuer plus facilement par le zinc et l'acide acétique. Ce milieu réducteur présentait en même temps l'avantage de se prêter à une plus facile élimination du zinc.

Réduction par le zinc et l'acide acétique. — On dissout 10 gr. de dérivé triiodé dans 300 cc. d'eau, on ajoute 60 cc. d'acide acétique, et l'on porte le mélange à l'ébullition au moyen d'un bain d'huile. On introduit alors 80 gr. de poudre de zinc en petites pincées dans l'espace de 12 heures. On filtre ensuite la liqueur chaude, et l'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite tout le zinc contenu en dissolution. On filtre pour séparer le sulfure de zinc et la liqueur est concentrée dans le vide jusqu'à 100 cc. On neutralise alors exactement par la soude étendue en présence de phtaléine ; on filtre et l'on concentre à nouveau dans le vide jusqu'à 50 cc. Par addition de 50 cc. de lessive de soude, il se dépose un précipité cristallin qu'on dissout dans 75 cc. de chloroforme utilisé en deux fois. La solution chloroformique, décantée, filtrée, évaporée au bain-marie, laisse un résidu cristallin qui pèse $3^{gr},42$. Recristallisé dans 5 cc. d'alcool à 95° au bain-marie, le corps se présente en belles et longues aiguilles incolores, très solubles dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, l'acétone, insolubles dans l'éther. Chauffé en tube capillaire, ce composé fond entre 228 et 233° en se décomposant (non corrigé).

Analyse. — Subst., $0^{gr},239$; AgI, $0^{gr},216$. — Trouvé : I 0/0, 48.85. — Calculé pour $C^8H^{20}NI$: I 0/0, 49.41.

Chloraurate. — $0^{gr},90$ du produit obtenu sont transformés par l'oxyde d'argent humide en hydrate d'ammonium quaternaire. Celui-ci neutralisé, puis acidifié par l'acide chlorhydrique, est versé dans une solution concentrée de chlorure d'or. Le chloraurate précipité est recristallisé dans 50 cc. d'eau bouillante : il se dépose sous la forme de paillettes jaune d'or, très peu solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool et surtout l'acétone. Il fond à 139-141°, alors que le chloraurate du chlorométhylate de N-méthyl-β-pipécoline fond à 235-236° (1).

Analyse. — Subst., $0^{gr},2832$; Au, $0^{gr},1200$. — Trouvé : I 0/0, 42.37. — Calculé pour $(C^8H^{20}NCl)AuCl^3$: I 0/0, 42.00.

(1) Merling, *Lieb. Ann.*, 1893, t. **278**, p. 6.

Ces résultats montrent qu'il n'y a pas eu de cyclisation dans l'action du zinc sur le dérivé triiodé mais réduction; donc le produit doit être l'iodométhylate de diméthylamylamine normale. Comme ce dernier composé n'était pas connu, nous l'avons préparé par synthèse.

Préparation de l'iodométhylate de diméthyl-n-amylamine. — On dissout dans 200 cc. d'alcool 11gr,20 de potasse caustique et 8gr,50 d'amylamine; puis, on verse, goutte à goutte, 45 gr. d'iodure de méthyle (3 mol.), La liqueur s'échauffe, et l'iodure de potassium formé dans la réaction se dépose. Le lendemain, on essore celui-ci, on évapore l'alcool, on dissout le résidu sec dans la moindre quantité d'eau possible, et l'on épuise deux fois au chloroforme la solution aqueuse. Ce dissolvant laisse après évaporation l'iodométhylate bien cristallisé. Rendement : 9 gr. On le purifie en le dissolvant dans 25 cc. d'alcool méthylique; après addition de 125 cc. d'éther, on essore 6 gr. de cristaux parfaitement purs.

L'*iodométhylate de diméthylamylamine normale* :

$$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-N(CH^2)^3I$$

se présente en belles aiguilles blanches très solubles dans l'eau, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'acétone, le chloroforme, insolubles dans l'éther, et fusibles en tube capillaire à 225° et se décomposant à 226-227° (non corrigé).

Analyse. — I. Subst., 0gr,2088; AgI, 0gr,1911. — II. Subst., 0gr,1895; AgI, 0gr,1724. — Trouvé : I 0/0 I, 49.47; II, 49.17. — Calculé pour $C^8H^{20}NI$: I 0/0, 49.41.

Sels dérivés. — Le *chloraurate* se prépare en traitant l'iodure d'ammonium quaternaire en solution aqueuse par l'oxyde d'argent humide. Quand la réaction est terminée, on filtre, on acidule la solution alcaline ainsi obtenue par l'acide chlorhydrique, et on la verse sur une solution concentrée de chlorure d'or.

Le chloraurate qui se précipite est essoré, puis recristallisé dans l'eau bouillante. Il se présente alors sous la forme de lamelles cristallines, jaune d'or, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles à chaud, facilement solubles dans l'alcool méthylique, et surtout l'acétone, fusibles à 139° sans décomposition.

Analyse. — Subst., 0gr,2794; Au, 0gr,1173. — Trouvé : Au 0/0, 41.94. — Calculé pour $(C^8H^{20}NCl)AuCl^3$: Au 0/0, 42.00.

Le *chloroplatinate* préparé de même et purifié par cristallisation dans l'eau bouillante se présente en aiguilles prismatiques, jaune

orangé, très peu solubles dans l'eau froide, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, plus solubles dans l'eau bouillante, fusibles en se décomposant à 249°,5 (tube capillaire, non corrigé).

Analyse. — Subst., 0gr,2714 ; Pt, 0gr,0795. — Trouvé : Pt 0/0, 29.29. — Calculé pour $(C^8H^{20}NCl)^2PtCl^4$. : Pt 0/0, 29.10.

L'*iodozincate* a été préparé dans le but de le comparer au produit obtenu par l'action du zinc et de l'alcool bouillant sur le dérivé triiodé (1). On ajoute 0gr,31 d'iodure de zinc en plaques anhydres à 0gr,50 d'iodométhylate dissous dans 5 cc. d'alcool à 95° et l'on opère la dissolution au bain-marie. Après refroidissement, il se dépose des cristaux jaunâtres, non déliquescents, mêlés de quelques aiguilles d'iodométhylate de diméthylamylamine. Recristallisé dans l'alcool bouillant, le corps se présente sous la forme d'octaèdres jaunâtres identiques à l'iodozincate obtenu précédemment.

Analyse. — Subst., 0gr,1873 ; $NO^3AgN/10$ consommé (20 cc. — 11cc,1) = 8cc,9. — Trouvé : I 0/0, 60.34. — Calculé pour $2C^8H^{20}NI + ZnI^2$: I 0/0, 60.98.

En résumé, l'*iodométhylate de diméthylamylamine normale* obtenu par voie synthétique se montre identique au produit obtenu dans l'action du zinc et de l'acide acétique sur l'iodure de l'iodométhyldiméthyliodopentane-ammonium-1.4 ; les deux corps donnent des chloraurates de même composition, fusibles au même point 139°, et l'on ne constate aucun abaissement dans le point de fusion quand on mélange les deux chloraurates en quantités égales.

Toutefois, l'action du zinc et de l'acide acétique sur le dérivé triiodé ne conduit pas à l'iodométhylate de diméthyl-*n*-amylamine pur. En effet : 1° le produit de réduction fond mal entre 228 et 233°, tandis que l'iodométhylate synthétique fond exactement à 225° ; 2° l'hydrate d'ammonium quaternaire correspondant, en solution sulfurique diluée et froide, réduit énergiquement le permanganate de potassium. Nous avons effectué soigneusement cet essai en employant des tubes et pipettes parfaitement propres, préalablement lavés avec le mélange chromique et rincés à l'eau récemment distillée ; nous avons d'ailleurs fait un essai comparatif avec l'hydrate d'ammonium correspondant à l'iodométhylate synthétique qui, selon les prévisions, n'a décoloré aucunement le permanganate de potassium (une goutte d'une solution à 5 0/00).

Par suite, le produit de réduction du dérivé triiodé semble être un mélange où prédomine l'iodométhylate de diméthylamylamine

(1) Voir page 191.

à côté d'un ou plusieurs iodométhylates non saturés. La connaissance des résultats obtenus dans la réduction des dérivés diiodés isomériques nous permettra d'expliquer plus clairement celle du dérivé triiodé.

2° *Réduction de l'iodure d'iodométhyldiméthylpentène-ammonium-1.4. Iodure de méthylène-des-diméthylpipéridine.* — On dissout 10 gr. d'iodure d'iodométhyldiméthylpentène-ammonium-1.4 dans 200 cc. d'eau, on ajoute 30 cc. d'acide acétique, et l'on chauffe au bain d'huile à petite ébullition à reflux. Durant 12 heures on ajoute, par petites pincées 40 gr. de poudre de zinc. La liqueur chaude est alors filtrée, traitée par l'hydrogène sulfuré, filtrée à nouveau, et concentrée dans le vide jusqu'à 100 cc.. On neutralise alors exactement par la soude diluée, on filtre, on concentre à nouveau jusqu'au volume de 50 cc., et l'on verse 50 cc. de lessive de soude à 33 0/0. Un abondant précipité cristallin se dépose, on le dissout dans 75 cc. de chloroforme employé en deux fois. Les liqueurs chloroformiques décantées et filtrées laissent après évaporation au bain-marie un résidu cristallin pesant 5 gr. Recristallisé dans 5 cc. d'alcool à 95°, le produit obtenu se présente en forme d'aiguilles cristallines, longues de plusieurs centimètres, très solubles dans l'alcool, l'acétone, le chloroforme, insolubles dans l'éther, et fusibles en se décomposant à 224-226° (non corrigé, tube capillaire).

Analyse. — Subst., 0gr,1277 ; AgI, 0gr,1171. — Trouvé : I 0/0, 49.56. — Calculé pour $C^8H^{18}NI$: I 0/0, 49.80.

Le *chloraurate* correspondant préparé au moyen du chlorométhylate n'a pu être recristallisé dans l'eau bouillante même acidulée par l'acide chlorhydrique. Il se réduit et s'altère facilement à l'air. Il est extrêmement soluble dans l'acétone, un peu moins dans l'alcool. Recristallisé dans l'alcool, il se présente en forme de belles paillettes jaunes, nacrées, fusibles à 108° en se décomposant.

Analyse. — Subst., 0gr,3989 ; Au, 0gr,1677. — Trouvé : Au 0/0, 42.04. — Calculé pour $(C^8H^{18}NCl)AuCl^3$: Au 0/0, 42.06.

Ainsi, ce dernier chloraurate est nettement différent du chloraurate de chlorométhylate de diméthyl-*n*-amylamine ; en effet, il fond à 108° au lieu de 139° et se réduit facilement. Il s'ensuit donc que le produit de réduction de l'iodure d'iodométhyldiméthylpentène-ammonium-1.4 n'est pas identique à celui obtenu avec le dérivé triiodé. Son hydrate d'ammonium quaternaire réduisant

fortement le permanganate de potassium en solution sulfurique diluée et froide, on doit supposer que l'action du zinc et de l'acide acétique se borne à réduire CH^2I en CH^3, sans affecter la double liaison, en donnant naissance à l'iodure de triméthylpentène-ammonium-1.4, c'est-à-dire l'iodométhylate de des-diméthylpipéridine :

$$CH^2=CH-CH^2-CH^2-CH^2-N(CH^3)^3I$$

Toutefois le produit obtenu dans cette réduction ne fixe pas le brome en milieu chloroformique tout au moins à froid, et cet essai parait contradictoire avec la réduction du permanganate de potassium.

Mais on connaît de nombreux corps possédant une ou plusieurs doubles liaisons et qui ne fixent pas le brome : tels sont le tétraphényléthylène, les tétraphénylbuta-et-hexadiènes, etc. Par contre la propriété de réduire le permanganate de potassium en solution sulfurique froide semble être une propriété beaucoup plus générale des bases non saturées (1).

Pour vérifier l'hypothèse de la formation d'iodométhylate de des-diméthylpipéridine dans la réduction du dérivé diiodé-1.4, nous avons préparé et étudié ce composé et son chloraurate.

Iodométhylate de des-diméthylpipéridine. — Ce composé fut déjà obtenu par Hofmann (2) en faisant agir l'iodure de méthyle sur la diméthylpipéridine. On fait tomber, goutte à goutte, 30 gr. d'iodure de méthyle en solution dans l'alcool méthylique sur 20 gr. de base, également en solution méthylique. On évapore une partie de l'alcool au bain-marie ; après refroidissement on essore 27 gr. de cristaux. L'iodométhylate, recristallisé dans l'alcool est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, le chloroforme, insoluble dans l'éther.

Hofmann a indiqué que ce composé fondait à une température modérée, approximativement au-dessus de 200°. Nous avons pris exactement le point de fusion : le produit fond en se décomposant à 227-229° (non corrigé, en tube capillaire), à 230° au bloc Maquenne.

Analyse. — Subst., 0gr,1467 ; $NO^3AgN/10$ consommé (10 cc. — 4cc,3) = 5cc,7. — Trouvé : I 0/0, 49.34. — Calculé pour $C^8H^{18}NI$: I 0/0 : 49.80.

(1) Cependant, M. Georges Tanret a signalé récemment que la méthyl-3-pyrrolidine, bien que saturée, réduit le permanganate de potassium en solution sulfurique diluée et froide (*Thèse de doctorat ès sc. nat.*, Paris, 1917, p. 32).

(2) Hofmann, *D. ch. G.*, 1881, t. 14, p. 663.

L'*iodométhylate de des-diméthylpipéridine* présente les propriétés intéressantes suivantes :

1° Son hydrate d'ammonium quaternaire réduit le permanganate de potassium en solution sulfurique diluée et froide ;

2° Il ne fixe pas le brome en solution chloroformique, à froid ;

3° Il ne fixe pas l'acide iodhydrique, tout au moins dans les mêmes conditions d'expérience employées avec l'iodure d'iodométhyldiméthylpentène-ammonium-1.4.

10 gr. d'iodométhylate de des-diméthylpipéridine ont été dissous dans 16 cc. d'acide iodhydrique à 57 0/0. Le mélange a été porté à l'ébullition durant 2 heures, puis neutralisé par la soude. Il s'est déposé alors une huile qui le lendemain a cristalisé. Les cristaux, essorés et recristallisés dans l'alcool, possédaient la même teneur en iode que le produit initial.

Le chloraurate correspondant est facilement réductible et altérable à l'air. Il est très soluble dans l'alcool et surtout l'acétone. Recristallisé dans l'alcool-acétone, il se présente en formes d'aiguilles jaunes se groupant en paillettes nacrées fusibles à 106-107° en se décomposant.

Analyse. — Subst., 0gr,5001 ; Au, 0gr,2105. — Trouvé : Au 0/0, 42.09. — Calculé pour $(C^8H^{18}NCl)AuCl^3$: Au 0/0, 42.06.

Ainsi le chloraurate du chlorure de triméthylpentène-ammonium-1.4 se montre identique au chloraurate préparé à partir du produit de l'action du zinc et de l'acide acétique sur l'iodure de méthylène-des-diméthylpipéridine. Tous deux sont réductibles, altérables et fusibles au même point 106-108°. L'iodométhylate synthétique présente les mêmes caractères chimiques que l'iodure de réduction. Cependant les deux produits ne fondent pas exactement au même point et le mélange des deux fond mal entre 224 et 230°.

Aussi, est-il à présumer que la réduction de l'iodure de méthylène-des-diméthylpipéridine aboutit également à un mélange complexe d'iodométhylates non saturés, parmi lesquels nous avons caractérisé l'iodométhylate de des-diméthylpipéridine sous forme de chloraurate pur.

3° *Réduction de l'iodure d'iodométhyldiméthylpentène-ammonium-1.3.* — Pour effectuer cette opération, nous avons traité le dérivé triiodé par l'oxyde d'argent et neutralisé la solution basique ainsi obtenue par l'acide iodhydrique. La liqueur neutre contient l'iodure d'iodométhyldiméthylpentène-ammonium-1.3. Cette solution fut ensuite soumise directement à l'action du zinc et de l'acide acétique.

12 gr. de triiodé, dissous dans 500 cc. d'eau chaude, ont été mis en contact durant 24 heures avec de l'oxyde d'argent, humide et bien lavé, préparé à partir de 12 gr. d'azotate d'argent et 12 cc. de lessive de soude à 33 0/0. Après filtration, la liqueur a été neutralisée exactement par l'acide iodhydrique hydraté, bouillant à 127° incolore et dilué au cinquième, puis concentrée dans le vide et traitée par le zinc et l'acide acétique, dans les conditions d'expérience déjà décrites. Finalement, après précipitation du zinc par l'hydrogène sulfuré, concentration de la liqueur, addition de lessive de soude, et épuisement au chloroforme, nous avons obtenu un résidu cristallin peu coloré, pesant $3^{gr},50$, très soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, le chloroforme, insoluble dans l'éther. Après recristallisation dans l'acétone, nous avons recueilli de petites aiguilles incolores fondant très mal entre 189 et 210°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1990$; $NO^3AgN/10 = 7^{cc},6$. — Trouvé : I 0/0, 48.50. — Calculé pour $C^8H^{18}NI$: I 0/0, 49.80.

La teneur en iode trop faible tenait à la présence de traces de zinc que nous avons caractérisé dans le léger résidu de calcination.

Cet iodure ne fixe pas le brome à froid et son hydrate d'ammonium quaternaire décolore fortement le permanganate de potassium en solution sulfurique diluée et froide.

Le *chloraurate* correspondant est facilement réductible, extrêmement soluble dans l'acétone, un peu moins dans l'alcool à 95°. En réalité, le chloraurate directement précipité est un mélange de plusieurs chloraurates. Nous avons pu, en effet, en isoler par cristallisation fractionnée deux corps purs, ayant même composition, mais possédant des points de fusion très différents.

a) Le chloraurate précipité, essoré et lavé à l'eau, fut dissous au bain-marie dans 10 cc. d'alcool à 95° rendu acide par une goutte d'acide chlorhydrique. Après refroidissement, il s'est déposé de magnifiques paillettes jaunes d'or nacrées que nous avons essorées, lavées avec quelques gouttes d'alcool, et séchées dans le vide sulfurique.

Ce *chloraurate* est fusible à 116° en se décomposant.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2711$; Au, $0^{gr},1138$. — Trouvé : Au 0/0, 41.97. — Calculé pour $(C^8H^{18}NCl)AuCl^3$: Au 0/0, 42.06.

b) La solution alcoolique mère devant renfermer le chloraurate plus soluble fut évaporé à sec dans le vide sulfurique et le résidu fut recristallisé dans 5 cc. d'alcool à 95° au bain-marie. Après

refroidissement, on a obtenu un chloraurate différent du premier, sous forme de paillettes cristallines fusibles à 89-91°, sans décomposition.

Analyse. — Subst., 0gr,0940; Au, 0gr,0393. — Trouvé : Au 0/0, 41.80. — Calculé pour $(C^5H^{10}NCl)AuCl^3$: Au 0/0, 42.06.

Ces résultats montrent nettement que la réduction de l'iodure d'iodométhyldiméthylpentène-ammonium-1.3 aboutit également à un mélange complexe d'iodométhylates. En raison de la teneur en iode trop faible du produit obtenu dans cette réduction et la décoloration du permanganate de potassium par l'hydrate d'ammonium quaternaire en liqueur sulfurique, ce mélange pourrait contenir :

1° Le produit initial non réduit dont la moitié de l'iode est seule précipitée par l'azotate d'argent à froid ;

2° Le produit normal de réduction, l'iodure de triméthylpentène-ammonium-1.3 ;

$$CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}N(CH^3)^3I$$

3° L'iodométhylate de diméthylamylamine ;

4° Enfin l'isomère non saturé avec double liaison en 2.3 :

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}N(CH^3)^2I$$

Les deux chloraurates fondant à 116° et à 89-91° ne peuvent correspondre qu'à deux des quatre composés cités plus haut. Mais il faut écarter :

1° L'iodométhylate de diméthylamylamine dont le chloraurate fond à 139° ;

2° Le dérivé diiodé non réduit dont le chloraurate abaisserait de beaucoup la teneur en or des sels doubles isolés.

Par suite, les deux chloraurates isolés, qui ont même composition, correspondraient aux deux iodures d'ammoniums non saturés suivants :

$$CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}N(CH^3)^3I$$

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}N(CH^3)^3I$$

En appliquant le même raisonnement pour l'iodure de méthylène-des-diméthylpipéridine et pour le dérivé triiodé, on peut expliquer que la réduction de ces deux composés par le zinc et l'acide acétique donne un mélange contenant un ou plusieurs iodométhylates non saturés.

En résumé, dans l'action du zinc et de l'acide acétique sur les iodures d'iodométhyldiméthylpentène-ammoniums-1.4 et 1.3, et

d'iodopentane-ammonium-1.4, la réaction primordiale est la transformation du groupe CH^2I en CH^3. Cette réduction ne conduit pas à des corps purs, mais à des mélanges d'iodures d'ammoniums quaternaires fondant mal et dont les sulfates correspondants décolorent tous le permanganate de potassium en solution sulfurique diluée et froide.

Dans le cas des deux dérivés diiodés, la double liaison est conservée, mais la réduction s'accompagne partiellement de la migration de la fonction éthylénique.

Dans le cas du dérivé triiodé, on réussit à fixer de l'hydrogène sur la double liaison et l'on obtient principalement de l'iodométhylate de diméthylamylamine mélangé cependant d'un ou plusieurs iodométhylates non saturés.

Ces faits permettent également de faire deux remarques importantes :

1° La double liaison de la des-diméthylpipéridine est remarquablement stable. En effet, elle résiste à l'action du zinc et de l'acide acétique sur les deux dérivés diiodés, à l'action de l'acide sulfurique étendu même à 100°, comme nous l'avons montré dans la première partie de ce travail; l'iodométhylate de la base ne fixe ni le brome à froid ni l'acide iodhydrique à 127°. Par contre, l'introduction dans la molécule du radical CH^2I au moyen de l'iodure de méthylène rend cette double liaison très mobile, ce qui permet la formation de plusieurs dérivés isomériques;

2° Le radical CH^2I est très facilement réductible en se transformant en CH^3. Ce caractère ne dépend pas de la structure de la molécule dans laquelle il est engagé, mais lui appartient en propre. Ce fait est confirmé par l'étude sommaire que nous avons faite de la combinaison de l'iodure de méthylène avec l'amine tertiaire la plus simple, la triméthylamine.

Réduction de l'iodure de méthylène-triméthylamine. — L'iodure de méthylène se combine molécule à molécule avec la triméthylamine, en donnant un corps bien cristallisé, l'iodure d'iodométhyltriméthylammonium $(CH^2I)N(CH^3)^3I$.

Nous l'avons préparé par l'action de CH^2I^2 sur la triméthylamine en milieu benzénique sec et froid, nous avons obtenu le même composé que celui décrit par Litterscheid (1) fusible à 228-229°.

10 gr. d'iodure d'iodométhyltriméthylammonium furent soumis à l'action du zinc (10 gr.) et de l'acide acétique (30 cc.) dans les conditions déjà décrites.

(1) Litterscheid, *Lieb. Ann.*, 1904, t. 337, p. 67.

Le produit de réduction, étant insoluble dans le chloroforme, on a essoré sur amiante le précipité obtenu (4gr,60) en versant la soude concentrée sur la liqueur traitée par l'hydrogène sulfuré. Recristallisé dans l'alcool méthylique, le corps obtenu se présentait en forme de petits cristaux blancs se décomposant par la chaleur sans fondre.

Analyse. — Subst., 0gr,1829; NO^3Agn/10 consommé 9cc,1. — Trouvé : I 0/0, 63.18. — Calculé pour $(CH^3)^4NI$. : I 0/0, 63.18.

Nous avons ensuite préparé le *chloraurate* du chlorure correspondant : ce sel double, très peu soluble dans l'eau, se réduit partiellement par l'eau bouillante. Nous l'avons purifié aisément par cristallisation dans le mélange (acétone + eau légèrement acidulée) au bain-marie. Après refroidissement, nous avons essoré de belles aiguilles cristallines, se décomposant par la chaleur sans fondre.

Analyse. — Subst, 0gr,3118; Au, 0gr,1488. — Trouvé : Au 0/0, 47.72. — Calculé pour $(CH^3)^4NCl,AuCl^3$: Au 0/0, 47.70.

Ainsi, l'iodure de méthylène-triméthylamine soumis à l'action du zinc et de l'acide acétique donne facilement, par réduction du radical CH^2I en CH^3, l'iodure de tétraméthylammonium à l'état de pureté. Les rendements ont été de 76 0/0.

N° 23. — Sur le passage des médicaments en solution aqueuse à travers des membranes lipoïdes; par MM. E. FOURNEAU et VULQUIN.

(25.1.1918)

I

Dans un article paru dans la *Presse médicale* (janvier 1914, n° 1), l'un de nous a donné les résultats d'une petite étude sur les membranes lipoïdes, faites avec la collaboration de M. Fouard. Au cours de ces premiers essais, qui devaient surtout servir à orienter des recherches ultérieures, on avait tenté de se placer dans des conditions rappelant, autant que possible, celles qui sont réalisées par la nature, en utilisant des membranes contenant à la fois de la lécithine, de la cholestérine, des graisses. Ces expériences ont donné un résultat intéressant et qui paraît définitivement acquis : certaines membranes grasses sont imperméables aux sels, perméables aux hypnotiques et à quelques médicaments

analgésiques. Par contre, une particularité observée au cours de ces essais n'a pu être reproduite ultérieurement de façon régulière : c'est le passage des sels minéraux au travers des membranes très chargées en graisses ; la composition du collodion, son âge, l'exposition des mélanges à la lumière, paraissant jouer un rôle qui reste à déterminer. Ainsi, à partir d'une teneur en huile de ricin comprise entre 2,5 et 3 0/0, le collodion est imperméable aux sels; tandis qu'au cours des premières expériences, des collodions ricinés à 30 0/0 et à 40 0/0 ont laissé passer des sels minéraux sans qu'il ait été possible d'incriminer une faute de technique. Peut-être que, dans les collodions fortement ricinés, la répartition de l'huile se fait d'une manière imparfaite, de sorte que la couche huileuse possède des solutions de continuité.

Dans le travail que nous présentons aujourd'hui, nous nous proposons : d'étudier des membranes aussi simples que possible, de façon à réaliser des conditions expérimentales aisées à reproduire; de déterminer, en particulier, à partir de quelle teneur en lipoïdes les sels ne passent plus; d'examiner le rôle de la lécithine et de la cholestérine; et surtout de reprendre les expériences sur le passage des médicaments, principalement des hypnotiques et des alcaloïdes.

Ces expériences, une fois terminées, nous permettront sans doute de projeter une faible lumière sur plusieurs faits troublants de la désassimilation et de l'assimilation végétales que les lois de l'osmose ne peuvent expliquer si on ne fait pas intervenir les propriétés de membranes plus ou moins chargées en lipoïdes variés. Parmi ces faits, la circulation des principes actifs basiques des plantes, la nature des combinaisons qu'ils forment offrent un intérêt particulier pour les médecins et les pharmaciens, car leur connaissance peut conduire à un emploi plus rationnel des alcaloïdes en thérapeutique.

II

La composition du collodion paraissant jouer un rôle important dans les phénomènes de dialyse, nous l'avons préparé nous-mêmes en dissolvant trois grammes de coton nitrique récent dans un mélange de 40 parties d'alcool et 60 parties d'éther. Avec ce collodion, mélangé de quantité variables d'huile de ricin, nous avons préparé des sacs d'une contenance de 12 à 15 cc. en coulant le liquide à la surface de petits tubes à essai placés horizontalement et animés d'un mouvement de rotation lent autour de leur axe. La préparation de ces cellules en collodion est, du reste, suffisam-

ment connue pour nous dispenser d'y insister. Dans ces sacs, fixés solidement à l'extrémité de tubes de verre servant d'entonnoir, on introduit les solutions à essayer et on les suspend d'abord dans l'air pour voir si l'eau filtre à travers la paroi du sac, ce qui est manifesté par une dénivellation plus ou moins importante, puis on les plonge dans des récipients contenant une quantité d'eau déterminée de façon à ce que le niveau soit le même à l'extérieur qu'à l'intérieur.

1° *Influence de l'huile de ricin.*

Collodion riciné à 20 0/0, 12 0/0, 5 0/0.

Les sacs, légèrement perméables à l'eau, ne laissent pas passer NaCl, ni les autres sels.

Collodion riciné à 3 0/0.

Ces sacs laissent passer l'eau, la dénivellation étant importante au bout de 24 heures;

Ils sont imperméables aux sels même après deux jours de contact.

Collodion riciné à 2,5 0/0.

Les membranes sont très perméables à l'eau, imperméables aux sels.

Collodion riciné à 2 0/0.

Les sacs laissent passer l'eau. Remplis d'une solution de NaCl à 2 0/0, ils laissent immédiatement diffuser NaCl : cette diffusion se manifestant par l'apparition de stries dans le liquide extérieur, lequel précipite du reste immédiatement par $AgNO^3$.

Collodion riciné à 1 0/0.

Mêmes observations.

2° *Influence de la lécithine.*

A) Lécithine 5; collodion 95.

B) Lécithine 10; collodion 90.

Des membranes faites avec ces deux collodions laissent passer l'eau en grande quantité et laissent immédiatement diffuser les sels.

3° *Influence de la lécithine sur le collodion riciné.*

Collodion 92; huile 3; lécithine 5.

Cette membrane est perméable à l'eau et perméable au chlorure de sodium (passage en 24 heures).

4° *Etude de la membrane complète.*

Collodion à 3 0/0 92; huile de ricin 2; lécithine 5, cholestérine 1.

Cette membrane filtre et laisse diffuser NaCl en 24 heures.

Collodion 91, lécithine 5, huile 3, cholestérine 1.

Collodion 90, lécithine 5, huile 3, cholestérine 2.

Collodion 89, lécithine 5, huile 3, cholestérine 3.

Toutes ces membranes laissent passer le chlorure de sodium.

En résumé :

1° A partir d'une teneur en huile comprise entre 2,5 et 3 0/0, les membranes ne laissent pas diffuser le sel marin.

2° L'addition de lécithine à un collodion riciné à 3 0/0 et ne laissant pas, par conséquent, diffuser le sel marin, rend le collodion perméable au sel.

3° L'addition de cholestérine, contrairement à ce qui se passait dans les premières expériences faites avec des collodions très chargés en lipoïdes, n'a aucune influence.

Il reste à déterminer la teneur exacte en huile de ricin, à partir de laquelle la perméabilité cesse (elle est comprise entre 2 et 2,5 0/0) et si, entre ces limites la perméabilité est la même pour tous les sels. Ce sera le sujet de nouvelles expériences.

III

Passage des médicaments.

Après avoir déterminé la proportion d'huile à ajouter au collodion pour que les sels ne passent pas, nous avons mis en expérience certains médicaments, en particulier les hypnotiques. Nous avons employé un collodion contenant 3 0/0 de coton nitrique et 3 0/0 d'huile de ricin. Dans les petits sacs fabriqués avec ce collodion imperméable aux sels minéraux, nous avons introduit 10 cc. de solutions à dialyser. Ces sacs ont été ensuite plongés dans 50 cc. d'eau contenue dans des vases cylindriques, de telle sorte que le niveau était le même à l'extérieur et à l'intérieur.

Après 36 heures, la quantité de substances ayant pénétré dans le liquide extérieur était évaluée, soit par simple évaporation, soit par extraction à l'éther.

On voit que seuls les médicaments hypnotiques et sédatifs passent en quantité appréciable, à la seule exception du chloral et de son dérivé, le chloralose, qui occupent une place à part parmi les hypnotiques : anomalie déjà signalée par Overton.

TABLEAU.

SUBSTANCES.	Solution intérieure (10 cc.).	Quantité passée en 36 heures.	Quantité de substances ramenées à des sol. à 1 0/0.
	gr	gr	gr
Hédonal	0,086	0,0524	0,060
Véronal	0,0817	0,0411	0,050
Sulfonal	0,025	0,0074	0,030
Tétronal	0,022	0,0115	0,052
Aponal	0,05	0,021	0,042
Neuronal	0,10	0,0252	0,025
Antodyne : Phénoxypropanediol	0,10	0,014	0,014
Monochlorhydrine	0,10	0,0043	0,0043
Chloral	0,10	0,0054	0,0054
Chloralose	0,05	0,0006	0,0012
Salicylate de sodium	0,10	0,0025	0,0025
Piperazine	0,10	rien	rien
Urotropine	0,10	rien	rien
Antipyrine	0,10	rien	rien
Chl. de choline	0,10	rien	rien

ALCALOÏDES.

En solution dans l'acide chlorhydrique, aucun alcaloïde essayé ne traverse les membranes huileuses.

En solution dans l'eau chargée d'acide carbonique seuls parmi les alcaloïdes essayés passent les anesthésiques locaux et la morphine.

TABLEAU.

	Solution intérieure (10 cc.).	Passé en 36 heures.
	gr	gr
Stovaïne en solution carbonique à 1 0/0	0,10	0,043
— cocaïne à 1 0/0	0,10	0,014
— morphine à 1 0/0	0,10	0,0013

Les autres alcaloïdes essayés, soit en solution chlorhydrique, soit en solution carbonique, ne passent pas : strychnine, brucine, quinine, hydroquinine, narcotine.

IV

Ces expériences sur les alcaloïdes et les hypnotiques nous permettent de constater certains faits intéressants :

1° Parmi les alcaloïdes, les anesthésiques locaux occupent une place à part, en conformité avec leur action sur les nerfs. La stovaïne, en particulier, traverse les membranes avec la plus grande facilité et se rapproche à ce point de vue des hypnotiques. A la suite de très intéressantes recherches de Gross sur les bicarbonates d'anesthésiques locaux, ce savant avait rangé la stovaïne à la limite des hypnotiques et des anesthésiques locaux : « La stovaïne occupe une place à part, dit-il; elle paraît être plus voisine des hypnotiques que des anesthésiques locaux. » (*Arch. f. exp. Path. und Pharm.*, 1909, p. 626).

2° Sans pouvoir tirer de nos expériences une conclusion quelconque en ce qui a trait à l'action des hypnotiques sur l'organisme, il est impossible de ne pas être frappé par la concordance de nos résultats avec ceux d'Overton et Meyer sur le partage des hypnotiques entre l'eau et les graisses. En fait, parmi les produits expérimentés par nous, seuls les hypnotiques traversent les membranes grasses d'une manière appréciable de telle sorte que, sans expériences sur les animaux nous pourrions déterminer, presque à coup sûr, si une substance préparée au Laboratoire est hypnotique ou non.

(Laboratoire de chimie thérapeutique. Institut Pasteur).

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Comparaison de la composition chimique de la substance grise de l'écorce et des ganglions de l'encéphale chez l'homme; A. K. LENTZ (*C. R. Soc. Biol.*, t. **80**, p. 753 755; 7.1917). — La substance grise de l'écorce de l'encéphale se distingue de celle des ganglions sous-corticaux par une teneur plus grande en eau, en N total, en substances albuminoïdes (en particulier en neuroglobuline) et par une teneur plus faible en lipoïdes. Pour extraire la neuroglobuline (cérébronucléoprotéide de Levene) l'auteur se sert d'une solution d'acide lactique à 0,75 0/0. Il a constaté que les solutions diluées d'acides organiques faibles présentent de

grands avantages sur les solutions de sels neutres ordinairement employées dans le même but. A. BERTHELOT.

Nouvelle méthode de séparation des toxines en particulier de la tétanotoxine; E. S. LONDON et V. M. ARISTOVSKY (*C. R. Soc. Biol.*, t. **80**, p. 756-758; 7.1917). — L'auteur additionne les solutions de toxine d'un électrolyte convenablement choisi et en quantité telle que la tension superficielle des parcelles ultramicroscopiques soit augmentée. Celles-ci s'agglomèrent en parcelles microscopiques qui se séparent du milieu de dispersion. Pour la tétanotoxine cette augmentation spécifique de la tension superficielle et la floculation qu'elle détermine sont réalisées par une concentration de 18 à 20 0/0 en SO^4Am^2. Pour précip. la toxine tétan. il faut donc d'abord séparer par centrifug. tout ce qui se précipite par addition de 17 0/0 de SO^4Am^2; on ajoute 1 à 3 0/0 de ce sel au liquide clair et la toxine se précipite. On la dessèche dans le vide, on la redissout. On répète les opérations jusqu'à ce que la toxicité de la préparation n'augmente plus ($0^{mgr},00002$ en injection sous-dermique, dose mortelle en deux jours).

A. BERTHELOT.

Méthode de coagulation spécifique appliquée aux ferments du suc pancréatique; E. S. LONDON et E. P. PAKHOTINA (*C. R. Soc. Biol.*, t. **80**, p. 758-759; 7.1917). — Par la méthode exposée dans la note qui précède, les auteurs ont réussi à séparer et à concentrer les ferments du suc pancréatique. L'amylase se précipite à une concentration voisine de 20 0/0 de SO^4Am^2. La protéase se sépare quand la concentration saline atteint près de 30 0/0 tandis que la précipitation de la lipase n'a lieu qu'au moment où la solution contient près de 50 0/0 de SO^4Am^2.

A. BERTHELOT.

Réaction de l'antipyrine avec la p-diméthylaminobenzaldéhyde; Cl. GAUTIER (*C. R. Soc. Biol.*, t. **80**, p. 672-673; 7.1917). — Une sol. aq. d'antipyrine à 1 0/00 (10 cc.) prend une coloration orangée quand on l'additionne de p-diméthylaminobenzaldéhyde (1 cc. solut. alcool. 5 0/0) et 1 cc. HCl concentré. Après 24 heures il se dépose des houppes de fines aiguilles soyeuses. La substance colorante est insoluble dans l'éther et dans le benzène; elle teinte le chloroforme en rose et l'alcool amylique en rose orangé (rien avec le pyramidon). A. BERTHELOT.

Dosage du chlore libre dans les solutions d'hypochlorites; F. DIENERT et **F. WANDENBULKE** (*C. R.*, t. **165**, p. 28; 7.1917). — Un excès de sel ammoniacal, en présence d'I, empêchant la form. d'iodate en milieu alcalin, on peut titrer I, dans un tel milieu, au moyen de As^2O^3. On ajoute à 5 cc. d'une sol. de ClONa, contenant moins de $0^{gr},50$ Cl 0/00, des doses croissantes de $SO^4(NH^4)^2$ et KI. I libéré est titré par $As^2O^3 . \frac{n}{35,5}$. La proport. de $SO^4(NH^4)^2$ optima est de 150 parties pour 1 partie de Cl à titrer.

R. FABRE.

Dosage rapide du manganèse et du chrome dans les produits sidérurgiques; TRAVERS (*C. R.*, t. **165**, p. 187; 7.1917). — Mn est transf. par le persulfate d'NH^4, en présence de NO^3Ag, en permanganate qu'on dose par une sol. arsénieuse titrée. L'équation de réduction de MnO^4K par As^2O^3 n'est pas simple, et il est commode d'utiliser une sol. d'As^2O^3 à $0^{gr},65$ 0/00 dont 1 cc. = 0,10 Mn 0/0. Pour doser Mn dans un acier, on attaque $0^{gr},20$ d'acier pour 20 cc. NO^3H (d=1,1); on ajoute 30 cc. eau froide, on verse 5 cc. NO^3Ag $n/10$ et 1 cc. sol. sat. de persulfate d'NH^4. La liqueur devient violette en 3 minutes et on titre par la liqueur arsénieuse. Pour doser Cr dans les aciers, après l'attaque par NO^3H, As^2O^3 réduit les chromates suivant l'équation : $3As^2O^3 + 4CrO^3 = 3As^2O^5 + 2Cr^2O^3$; la sol. arsénieuse précédente est telle que Cr 0/0 = $6n \times 0,114$. La méthode s'applique en prés. de tous les métaux, et même du Va.

R. FABRE.

Sur une douvelle séparation de l'étain et du tungstène dans les wolframs stannifères; TRAVERS (*C. R.*, t. **165**, p. 408; 9.1917). — Le minerai porphyrisé est attaqué par fusion avec SO^3NaH anh. La masse fondue désagrégée par H^2O b^{te} est acidulée faiblement. SnS brun ppte sans entraîner $WO(OH)^4$. On le purifie par sol. dans $(NH^4)^2S$ chargé de S. Par pptation du sulfosel, on a SnS^2 qu'on calcine à l'état de SnO^2. W est obtenu par fusion sulfitique du minerai et attaqué par $HCl + NO^3H$ c^{ds}. Il se ppte en $WO(OH)^4$ en majeure partie. La partie restée soluble à l'état d'ac. métatungstique est entraînée par pptation de Fe par NH^3 sans excès. Le ppté lavé est dissous dans HCl chaud à 50 0/0; on évapore à sec et on reprend par HCl. On obtient tout l'ac. tungstique restant, qu'on sépare de SiO^2 par les proc. ordinaires.

R. FABRE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 12 AVRIL 1918.

Présidence de M. C. POULENC, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre non résidant :

M. LEMARCHAND, chargé du cours de chimie analytique à la Faculté des Sciences de Lyon, à Epierre.

Est proposé pour être membre non résidant :

M. JAMES K. senior, 1er lieutenant, C. S. S. N. A., Hôtel Belfast, 10, avenue Carnot, présenté par MM. MARIE et MARQUIS.

Deux plis cachetés (nos 224 et 225) ont été déposés à la date du 31 mars 1918, par M. PASCAL.

Un pli cacheté (no 226) a été déposé à la date du 12 avril 1918, par M. ARRIVAUT.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Le Lithopone, de Ch. Coffignier.

Cellulose, on outline of the chemistry of the structural elements of plants, de Cross et Bevan.

M. le Président annonce à la Société la mort de M. le professeur BLAREZ, de la Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux, membre de la Société depuis 1878; et celle du prince de TONNAY-CHARENTE, membre également de la Société, tombé glorieusement au champ d'honneur.

Sur la proposition de M. LINDET, la Société chimique de France rend hommage à MM. KLING et FLORENTIN qui montrent le plus

grand courage dans l'accomplissement de leurs périlleuses fonctions.

La Société a reçu du Ministère de l'Armement (Direction des poudres), l'avis suivant :

Avis de concours pour l'emploi d'agent chimiste militaire des poudres.

Un concours pour l'emploi d'agent chimiste militaire de 3e classe des poudres sera ouvert le 1er juillet 1918.

L'examen écrit aura lieu dans les poudreries les plus rapprochées de la résidence des candidats, choisies comme centres d'examen.

L'examen oral sera passé à Paris.

Conformément aux dispositions de l'article 16 de la loi du 25 mars 1914, sont admis à prendre part à ce concours : les candidats, soit licenciés ès sciences (avec certificat de chimie générale), soit anciens élèves diplômés de l'École polytechnique, de l'École centrale des Arts et Manufactures, des Écoles d'Arts et Métiers, ou des Écoles de Chimie industrielle ci-après désignées : Ecole de Physique et de Chimie de la Ville de Paris, Institut de Chimie appliquée de la Faculté des Sciences de Paris, Institut de Chimie appliquée de Toulouse, École de Chimie industrielle de Lyon ; Institut de Chimie de Lille, Institut chimique de la Faculté des sciences de Montpellier, École de Chimie appliquée de Bordeaux, École de Chimie appliquée de Nancy.

Pour être admis au concours, les candidats doivent être Français, avoir satisfait aux obligations militaires et pouvoir compter 30 ans de services militaires à 58 ans d'âge. Ils doivent, en outre, présenter toutes les garanties d'aptitude physique nécessaires.

Les demandes d'admission au concours doivent être adressées à M. l'inspecteur général Barral, président de la commission d'examen, au Laboratoire central des poudres, 12, quai Henri-IV, à Paris, accompagnées des pièces ci-après :

L'acte de naissance du candidat.

L'extrait de son casier judiciaire.

L'état signalétique et des services.

Les diplômes que possèdent les candidats, et notamment ceux justifiant qu'ils sont anciens élèves des écoles susvisées.

Les candidats admis à concourir seront prévenus par le Président de la Commission d'examen, qui leur indiquera les dates et lieux du concours.

La clôture de l'inscription est fixée au 1er juin 1918.

Le programme des connaissances exigées (arrêté du 8 juin 1914) a été publié au *Journal officiel* du 18 juin 1914, p. 5339 et au *Bulletin officiel du Ministère de la guerre* (année 1914, n° 24, p. 1072).

Une notice donnant les traitements des agents chimistes des poudres sera envoyée aux candidats sur leur demande, par l'Inspection générale des poudres, 12, quai Henri-IV, Paris.

Sur quelques transpositions moléculaires dans les séries hydrobenzoïnique et arylpinacolique.

Au nom de M. Orekhoff, M. Tiffeneau communique les faits suivants :

I. — Les alcoylhydrobenzoïnes, traitées à froid par SO^4H^2 concentré, se transforment en cétones par migration d'H sans transposition (Orekhoff).

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}C(OH)(R)C^6H^5 \xrightarrow{-H^2O} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH(R)C^6H^5$$

tandis que, par SO^4H^2 dilué à chaud, il y a transposition moléculaire par migration phénylique avec formation d'aldéhydes (Tiffeneau et Dorlencourt) :

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}C(OH)(R)C^6H^5 \xrightarrow{-H^2O} CHO\text{-}C(R)(C^6H^5)^2$$

Il en résulte que la nature du groupe ou de l'élément migrateur dépend essentiellement de la qualité du réactif.

II. — La phénylhydrobenzoïne (triphénylglycol) donne, par SO^4H^2 concentré, de la triphénylléthanone sans transposition :

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}C(OH)(C^6H^5)^2 \xrightarrow{-H^2O} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH(C^6H^5)^2$$

tandis que les dérivés anisyliques correspondants subissent, dans les mêmes conditions, une transposition moléculaire avec formation d'aldéhydes, analogue à celle signalée par Tiffeneau et Dorlencourt :

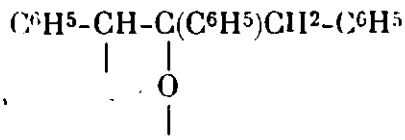
$$\begin{matrix} CH^3OC^6H^4 & & & & \\ & COH\text{-}CHOH\text{-}C^6H^5OCH^3 & \xrightarrow{-H^2O} & (CH^3OC^6H^4)^2 & C\text{-}CHO \\ C^6H^5 & & & & C^6H^5 \end{matrix}$$

Ainsi, la nature du groupe ou de l'élément migrateur peut varier par suite des substitutions opérées sur le noyau aromatique.

III. — Sous l'influence de SO^4H^2 concentré à froid, les benzylhydrobenzoïnes se transposent en triarylacétones, le phényle émigrant de préférence au benzyle :

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}C(OH)(C^6H^5)\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 \xrightarrow{-H^2O} (C^6H^5)^2\text{-}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

Il y a donc en élimination de l'oxhydrile secondaire, comme le montre le schéma suivant :



Ainsi, dans certains cas, et contrairement aux idées admises jusqu'ici, un oxhydryle tertiaire peut être plus résistant que l'oxhydryle secondaire placé côte à côte dans la même molécule.

A l'occasion de ces travaux, M. Tiffeneau apporte quelques considérations personnelles. Pour expliquer ces différences de stabilité des oxhydryles, on a, conformément aux idées de Werner, admis que certains groupements, notamment les noyaux aromatiques, sont fixés au carbone porteur de l'oxhydryle avec une affinité telle qu'il ne reste à cet oxhydryle qu'une très faible « capacité de saturation ». Ainsi, dans les exemples de M. Orekhoff, l'oxhydryle au voisinage du benzyle serait plus stable par suite de l'affinité moindre du benzyle. Or, il est précisément curieux de constater que, dans ce cas, c'est le phényle dont l'affinité serait plus grande, qui émigre de préférence au benzyle.

Il en est de même avec le diméthyldiphénylglycol symétrique qui se transpose en diphényl-2.2-butanone-3 par migration du phényle et non du méthyle, bien que de nombreux exemples d'élimination d'eau nous montrent que c'est au voisinage du phényle que l'oxhydryle est le moins résistant et que par conséquent la capacité de saturation d'un phényle est supérieure à celle d'un méthyle.

SÉANCE DU VENDREDI 26 AVRIL 1918.

Présidence de M. C. Poulenc, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre non résidant :

M. James K. senior, 1er lieutenant C. S. S. N. A., Hôtel Belfast, 10, avenue Carnot.

Un pli cacheté (n° 227) a été déposé par M. Mailhe à la date du 25 Avril 1918.

Un pli cacheté (n° 228) a été déposé par MM. Marqueyrol et Carré à la date du 26 Avril 1918.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Le *Rapport sur les appareils et instruments de précision*, de L. Ancel;

A System of Organic Nomenclature, de A. M. Patterson et C. E. Curran.

Sur quelques sels à $6H^2O$ et $12H^2O$, par MM. Delépine et Boussi.

En 1911, Rosenstiehl a appelé l'attention sur l'eau de cristallisation des sels. Le nombre de ceux qui contiennent 2 ou 3 molécules d'eau ou un multiple de ces quantités est tel que le savant a pensé y trouver un reflet de la constitution de l'eau elle-même : une partie de celle-ci serait polymérisée, comme on l'admettait d'ailleurs depuis quelque temps.

Rosenstiehl a, en outre, émis cette proposition que dans les sels à $n(H^2O)^3$, la déshydratation enlève toujours l'eau par groupes entiers de trois molécules. Les auteurs montrent que les expériences déjà connues sur ce sujet sont contraires à l'opinion en question. Ils ont étudié eux-mêmes la déshydratation des sels à $6H^2O$ et $12H^2O$, du groupe des chloroplatinates, chloroiridates, chloroiridites et chlororhodates. Dans aucun cas, ils n'ont vu l'eau partir par 3,6, 9 ou 12 molécules d'eau uniquement.

Ils en concluent que si l'existence de molécules trimères dans l'eau où se forment les sels hydratés est favorable à la formation plus fréquente de sels à $n(H^2O)^3$, il ne s'ensuit pas que cette eau, une fois incorporée au sel, doive y conserver son individualité trimérisée.

SÉANCE DU VENDREDI 10 MAI 1918.

Présidence de M. POULENC, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est présenté pour être membre résidant :

M. l'abbé A.-O. LIÉVIN, 74, rue de Vaugirard, à Paris, présenté par MM. HAMONET et VALEUR.

Est proposé pour être membre non résidant :

M. S.-A. HOGAIN, Madhoganj, Laskhar, Gwalior (Indes), présenté par MM. VALEUR et MARQUIS.

Un pli cacheté (n° 229) a été déposé par M. DELÉPINE à la date du 7 mai 1918.

Un pli cacheté (n° 230) a été déposé par MM. Jean POUGUET et Joseph SEGOL à la date du 7 mai 1918.

Un pli cacheté (n° 231) a été déposé par M. PASCAL à la date du 8 mai 1918.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Action du cyanure de potassium sur le sulfate de cuivre ammoniacal et son application au dosage de l'acide cyanhydrique et du cuivre, de M. L. Jennesseaux.

Organic compounds of arsenic and antimony, de Gilbert T. Morgan.

M. le Président annonce à la Société la mort de Charles GIRARD, dans les termes suivants :

J'ai le regret d'annoncer à la Société Chimique la mort de M. Adam-Charles GIRARD, né à Paris le 10 août 1837. Préparateur de Pelouze de 1857 à 1861, il s'occupa surtout de chimie industrielle et particulièrement des matières colorantes artificielles. Il publia sur ce sujet soit seul, soit en collaboration avec G. de Laire, Hofmann et Willem de nombreux travaux relatifs notamment aux matières colorantes dérivés de l'aniline et de la diphénylamine.

Il fonda en 1878, avec le concours de Wurtz, le Laboratoire municipal de la Ville de Paris, qu'il dirigea jusqu'en 1912. Dès ce moment son activité se tourna de préférence vers les problèmes d'analyse des matières alimentaires, sur laquelle il a publié d'importants documents.

Il est juste de rappeler qu'il publia en 1877 la première édition de l'Agenda du Chimiste avec la collaboration de MM. Salet, Henninger, Pabst.

L'ouvrage fut présenté par Wurtz, il a rendu et rend encore sous le titre de « Memento » du chimiste de grands services dans nos laboratoires.

M. le Président informe la Société de la nomination de notre collègue, M. le professeur Job, au grade de chevalier de la Légion d'honneur, au titre militaire.

M. Valeur donne lecture des deux notes suivantes :

Action de CH^3I sur les bases de la série de l'ésérine et de la génésérine.

M. Max Polonovski, poursuivant ses recherches sur les alcaloïdes de la fève de Calabar, présente une étude faite en collaboration avec M. Michel Polonovski, sur l'action de CH^3I sur les bases de la série de l'ésérine et de la génésérine.

En appliquant la méthode de Hofmann à l'éséréthol (éthoxyéséroline) ils ont réalisé la dégradation de cette base en passant par tous les stades intermédiaires.

L'iodométhylate de l'éséréthol libère en milieu alcalin, par ouverture du noyau cyclique azoté, la base-*des*, ou l'éséréthol-méthine qui est diméthylée à l'azote et qui s'unit à son tour à CH^3I pour donner un iodométhylate quaternaire. Ce dernier chauffé avec KOH concentrée se scinde en triméthylamine et en une huile faiblement basique, l'éthésérolène :

$$[C^{12}H^{14}N(OC^2H^5)]>NCH^3 \rightarrow [C^{12}H^{14}N(OC^2H^5)]>N\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\ (I)$$

Éséréthol. Iodométhylate d'éséréthol.

$$\rightarrow [C^{12}H^{13}N(OC^2H^5)]-N\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} \rightarrow [C^{12}H^{13}N(OC^2H^5)]-N\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\ (I)$$

Éséréthol-métine. Iodométhylate d'éséréthol-méthine.

$$\rightarrow C^{12}H^{12}N(OC^2H^5)$$

Éthésérolène.

Dans la série de la génésérine (ésérine-oxyde), ils se sont trouvés au contraire en présence d'une iodométhylation à marche anormale, CH^3I provoquant au contact de toutes ces aminoxydes une rupture du noyau à l'azote avec migration de l'oxygène actif, et formation d'un mélange d'iodhydrates et d'iodométhylates de bases-*des* ou méthines qui, tout en conservant encore dans la molécule le second oxygène de la série génésérinique, en ont perdu les propriétés oxydantes. Cette nouvelle série isomère est désignée par le préfixe ψ.

La réaction est accompagnée, en outre, d'une mise en liberté d'iode donnant naissance à des composés periodés, d'une part et d'autre part d'une réduction partielle de l'aminoxyde par départ d'oxygène.

Ainsi la génésérine (ésérine-oxyde), traitée par CH^3I en solution alcoolique, fournit un mélange de :

1° Iodhydrate d'ésérine (10 à 15 0/0) ; 2° iodhydrate de ψ-génésérine-méthine (50 à 60 0/0) ; 3° iodométhylate de ψ-génésérine-méthine (20 à 25 0/0) et 4° un composé iodé insoluble dans l'eau (7 à 9 0/0).

La généséroline (éséroline-oxyde) et son éther, le généséréthol (éséréthol-oxyde) se comportent de la même façon. On obtient, à côté d'un composé periodé et de petites quantités d'éséroline, resp. d'éséréthol, comme produits principaux, un mélange d'iodhydrates et d'iodométhylates de ψ-généséroline-méthine, resp. de ψ-généséréthol-méthine.

Les réactions peuvent être schématisées de la façon suivante :

$$[C^{12}H^{14}N(OX)]\begin{matrix}\diagdown NCH^3\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix} \qquad X\begin{cases} = CONHCH^3 \text{ pour la génésérine}\\ = H \text{ pour la généséroline}\\ = C^2H^5 \text{ pour le généséréthol}\end{cases}$$

$$+ CH^3I = \begin{bmatrix} C^{12}H^{13}N(OX) \\ (O) \end{bmatrix} - N < (CH^3)^2 . HI$$

Iodhydrate de ψ-génésér $\begin{pmatrix}\text{ine}\\ \text{oline}\\ \text{éthol}\end{pmatrix}$-méthine.

$$\rightarrow \begin{bmatrix} C^{12}H^{13}N(OX) \\ (O) \end{bmatrix} - \underset{\underset{I}{|}}{N} < \begin{matrix} CH^3\\ CH^3\\ CH^3\end{matrix}$$

Iodométhylate de ψ-génésér $\begin{pmatrix}\text{ine}\\ \text{oline}\\ \text{éthol}\end{pmatrix}$-méthine.

Les réactions secondaires peuvent être représentées ainsi que suit :

$$[C^{12}H^{14}NOX]>\underset{\underset{O}{\|}}{N}CH^3 + 2CH^3I = \underset{\text{Aldéhyde formique.}}{CH^2O} + \underset{\text{Iodhydrate d'ésér}\left(\begin{matrix}\text{ine}\\ \text{oline}\\ \text{éthol}\end{matrix}\right)}{[C^{12}H^{14}NOX]>NCH^3.HI}$$

$$[C^{12}H^{14}NOX]>\underset{\underset{O}{\|}}{N}CH^3 + 2HI = H^2O + \underset{\text{Composé iodé.}}{[C^{12}H^{14}NOX]N\begin{cases}CH^3\\ I\\ I\end{cases}}$$

Les iodométhylates quaternaires de la ψ-généséroline-méthine et du ψ-généserothol-méthine subissent, sous l'action de la potasse concentrée bouillante la désintégration de Hofmann en se scindant en triméthylamine et en ψ-générolène resp. ψ-éth. généserolène :

$$\left[\begin{matrix}C^{12}H^{13}N(OX)\\ (O)\end{matrix}\right]-\underset{\underset{I}{|}}{N}\begin{cases}CH^3\\ CH^3\\ CH^3\end{cases} \rightarrow N(CH)^3,HI + \begin{matrix}C^{12}H^{12}N(OX)\\ (O)\end{matrix}$$

On peut passer directement de la série ésérinique à celle de la ψ-genésérine en traitant les iodométhylates de l'ésérine ou de l'éséréthol par H^2O^2.

Sous l'action de cet agent il se produit l'ouverture du noyau cyclique, en même temps qu'oxygénation interne de la molécule. En appliquant cette méthode les auteurs ont réalisé le passage de l'iodométhylate de l'ésérine à l'iodhydrate de la ψ-genésérine-méthine :

$$[C^{12}H^{14}N(OX)]>\underset{\underset{I}{|}}{N}\begin{cases}CH^3\\ CH^3\end{cases} + O = \left[\begin{matrix}C^{12}H^{13}N(OX)\\ (O)\end{matrix}\right]-N\begin{cases}CH^3\\ CH^3\end{cases}.HI$$

et de celui de l'ésérathol à l'iodhydrate du ψ-genésérathol.

La tonction de l'oxygène dans la nouvelle série ψ n'est pas encore élucidée. L'étude de tous ces nouveaux composés est continuée.

Hydrogénations dans les séries de l'ésérine et de la genésérine.

M. Polonovski a étudié l'action de l'hydrogène naissant sur les séries de l'ésérine, de la genésérine et de la ψ-genésérine. Il a soumis ces bases à l'hydrogénation par le Zn et HCl, à froid et a mesuré le volume de l'H absorbé pendant la réaction. Il est arrivé

à établir que tous les dérivés de la série ésérine fixent 2 atomes d'hydrogène pour donner des produits dihydrogénés.

La *dihydroésérine* $C^{15}H^{23}N^3O^2$ est une base sirupeuse très altérable à l'air. Son picrate cristallisé dans l'alcool dilué, P. de F. 100°.

La *dihydroéséroline* $C^{13}H^{20}N^2O$, cristaux fusibles à 140° plus soluble dans l'eau que l'éséroline, rougissant à l'air avec une très grande rapidité. Son chlorhydrate donne avec $ZnCl^2$ un chlorozincate assez difficilement soluble dans l'eau, P. de F. 194°.

Le *dihydroéséréthol*, sirop incolore, donne également un chlorozincate qui cristallise en lamelles.

La *dihydroéséréthol-méthine*, obtenue par hydrogénation de l'éséréthol-méthine en solution chlorhydrique, est une base huileuse incolore, très stable à l'air. Son chlorozincate fond à 242°; son iodométhylate à 125°.

La série génésérinique soumise à l'hydrogénation prolongée par le Zn et HCl absorbe environ 4 atomes d'H dont 2 atomes sont employés à réduire l'O actif et les 2 autres se fixent pour donner finalement les dérivés dihydrogénés de la série ésérinique.

Ces faits prouvent donc que la molécule de l'ésérine ainsi que celle de la génésérine possèdent une double liaison.

Par contre, les dérivés de la ψ-génésérine se montrent très stables vis-à-vis des agents réducteurs et se comportent à cet égard comme des produits à fonction saturée.

En soumettant les iodométhylates quaternaires de l'ésérine et de l'éséroline à l'hydrogénation au moyen du Zn et HCl; l'auteur est arrivé à provoquer une rupture du noyau cyclique en même temps qu'une hydrogénation de la molécule à la place de la double liaison.

En partant de l'iodométhylate de l'ésérine, on obtient quantitativement l'*ésérine-méthine dihydrogénée* bien cristallisée, fusible à 125°.

De même l'iodométhylate d'éséroline donne, par réduction, la *dihydroéséroline-méthine*, P. de F. 129° et qui par éthérification fournit la *dihydro-éséréthol-méthine* qui a été identifiée facilement par son chlorozincate de P. de F. 242°.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 24. — Sur l'isophorone ; par M. DELACRE.

(22.3.1918)

En étudiant les produits de l'action de l'acide sulfurique dilué sur la pinacone ordinaire pure, j'ai recueilli avec difficulté une petite quantité d'un liquide bouillant à 192-194° qui me paraissait être une nouvelle phorone. Je n'ai pu que la comparer au produit analogue provenant de la pinacone brute (1).

J'appellerai cette nouvelle phorone « homo-phorone ». Je l'ai préparée en certaine quantité avec d'autres matériaux. Avant de décrire cette préparation, j'ai cru devoir purifier par la même méthode le produit connu sous le nom d'iso-phorone, afin de m'assurer qu'il n'est pas possible de le confondre avec le nouveau corps.

Les essais que je vais décrire ont été exécutés sur les huiles de pinacone provenant du traitement d'une quantité d'acétone évaluée à 3 ou 4 mille kilogrammes. Distillées à la colonne Le Bel, ces huiles s'étaient séparées comme suit :

125-140°	3435gr	
140-160	6050	
160-200	6900	(diverses fractions)
200-220	16890	
Rés	66850	

Les fractions 160-200° seront utilisées pour l'extraction de l'homo-phorone. La portion 200-220° contenait la ou les iso-phorones, accompagnées d'autres produits tels l'oxyde de mésityle désoxydé isolé par M. Couturier et le carbure dont la présence est indiquée par Friedel. Je ne me suis pas occupé pour le moment de ces derniers produits.

On a distillé au déphlegmateur Le Bel 6.600 gr. de la fraction

(1) *Bull.* (4), 1911, t. 9, p. 894.

200-220°, en desséchant les fractions humides au moyen de pastilles de potasse :

Dist. I.		Dist. II de I, *c*).		Dist. III de II, *c*).	
		a) -210° ..	100gr		
a) -210° ..	875gr	*b*) 210-214...	492	*a*) -214° ...	244gr
b) 210-214...	2445	*c*) 214-217...	1235	*b*) 214-217....	868
c) 214-220...	2456	*d*) 217-220...	325	*c*) Rés.....	120
d) Rés.....	710	*e*) Rés.....	357		

Le résultat global d'une série d'autres rectifications d'un produit semblable est le suivant :

-200°	68gr	
200-210	459	
210-212	427	O.1
212-214	989	
214-217	1002	O.2
217-220	325	O.3
Rés	2542	

Le résidu, soumis à une nouvelle rectification a donné :

-220°	785gr	
220-225	669	O.4
225-230	511	
Rés	522	

Ces rectifications montrent qu'il n'est guère possible d'isoler un produit pur par distillation du mélange dont nous sommes partis. Cette critique pourrait atteindre tous les échantillons qui ont été décrits sous le nom d'isophorone, sauf peut-être le produit synthétique. Pourtant il importe de constater que, pour l'obtention de la phorone, on a suivi un simple procédé de condensation alcaline. Au contraire, les produits que nous examinons ici viennent de condensations semblables, mais peut-être accompagnées d'hydrogénations condensatrices.

Pour transformer ces huiles en oximes, j'en ai pris 20 p. avec 40 p. d'alcool, 10 p. d'eau, 16 p. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 13 p. de potasse. On ajoute peu à peu les pastilles de potasse au melange froid, puis l'on chauffe au bain-marie à reflux pendant quelques heures. On précipite par l'eau ; l'huile surnageante cristallise comme telle ou après lavage à l'eau.

Les meilleurs rendements en oxime ont été obtenus avec le produit O.2 ; la fraction O.1 a donné la même oxime, mais en

rendement moindre. Les produits O.3 et O.4 ont fourni une oxime différente.

O.1, O.3 et O.4 ont été seulement l'objet de petits essais :

O.1 sur 100 gr. L'huile n'a cristallisé qu'après lavage et avec une extrême lenteur ; on en a essoré après un an 53 gr. analogue au produit de O.2.

O.3 sur 100 gr. L'huile a cristallisé facilement ; on en a essoré 48 gr. de cristaux. Ceux-ci, dissous dans 30 gr. de ligroïne (60-80°), ont donné 32 gr. de cristaux fus. 87°. Ces derniers, repris par 30 gr. de ligroïne, ont donné un premier dépôt fus. 86-89°, puis, par concentration, des cristaux fus. 72°.

O.4 sur 50 gr. L'huile cristallise facilement ; on en essore 18 gr. de cristaux qui, par cristallisation dans l'alcool, donnent 4gr,1 fus. 95-97° ; la solution alcoolique, précipitée par l'eau, a déposé une huile qui s'est solidifiée. Séparée et séchée, elle a donné dans la ligroïne des cristaux semblables aux précédents.

600 gr. de la fraction O.2 ont donné 440 gr. + 53 gr. d'oxime brute. Les 440 gr. dissous dans 300 gr. de ligroïne (Eb. 60-80°) ont déposé :

1°	220gr	fus. 70-73°
2°	17	
Conc.	127	

Ces 127 gr., avec un autre produit du même genre, ont formé un échantillon de 170 gr. qui a été dissous dans 120 gr. de ligroïne. Il s'est déposé 120 gr. de cristaux fus. 73°, que l'on a fait cristalliser dans un excès de ligroïne. Après séparation des cristaux, le liquide mère a déposé par très lente évaporation d'énormes cristaux de l'oxime la moins fusible ; les cristaux, redissous dans la ligroïne, ont déposé 76 gr. fus. 76° puis par concentration 9 gr. fus. 72° ; l'évaporation lente de la solution restante n'a donné que le même produit.

Il semblait ressortir de ces essais que les deux oximes (fus. 73° et fus. vers 100°) décrites par différents chimistes provenaient de deux phorones séparables par distillation. Toutefois il est possible que dans les essais O.3 et O.4, le rendement étant moindre, l'oxime la plus fusible soit restée en solution dans les huiles.

La pénurie de réactifs et les circonstances ne m'ont pas permis de répéter ces essais sur une plus grande échelle, ni de pousser plus loin la purification et la séparation des oximes. J'aurais dû déterminer les solubilités respectives des deux oximes dans la ligroïne à chaud et à froid, et poursuivre les purifications jusqu'à

ce que les cristallisations fractionnées d'un produit donnent une série d'échantillons tous parfaitement identiques.

I. *Transformation par KOH.* — 10 gr. d'oxime pure (prélevés des 220 gr. fus. 70-73°) ont été dissous dans 50 gr. d'alcool ; on a ajouté 5 gr. de potasse et fait bouillir au bain-marie à reflux pendant 5 heures en deux jours. Le mélange précipite à peine par addition d'eau ; on acidifie par l'acide acétique, et on sépare par filtration. Le liquide dépose encore une petite quantité de longues aiguilles à côté de cristaux ramassés. Le produit recueilli sur le filtre, cristallisé dans l'alcool faible, fond à 78° ; on en retire 6gr,3 que l'on fait cristalliser dans 15 gr. de ligroïne ; deux nouvelles cristallisations semblables donnent de gros cristaux fondant à 101-102°.

Le même traitement a été répété sur 160 gr. d'oxime moins pure ; on a retiré, après plusieurs cristallisations dans la ligroïne, 100 gr. de produit en très gros cristaux. Ces 100 gr. dissous dans 80 gr. de ligroïne ont déposé 80 gr. fus. 97° ; la concentration a donné 17 gr. fus. 73°, puis fus. 72° après une nouvelle cristallisation.

II. *Régénération des iso-phorones des oximes.* — Autant la transformation de l'oxime de l'homo-phorone est facile, autant est désavantageuse la régénération de l'iso-phorone. Dans ce dernier cas, l'acide chlorhydrique ne m'a donné aucun résultat On dit (1) avoir exécuté cette opération avec l'acide sulfurique dilué, mais on ne donne aucune indication de concentration ni de rendement.

L'oxime se dissout dans l'acide sulfurique dilué ; elle est précipitée de cette solution par les alcalis.

On traite 20 gr. d'oxime par 10 cc. d'acide sulfurique concentré que l'on dilue de 40 cc. d'eau ; on fait bouillir pendant quelques heures à reflux, on dilue de 4 à 5 volumes d'eau et l'on distille dans un courant de vapeur.

Traitement de l'oxime fus. 70-73°. — 165 gr. (de l'échantillon 220 gr. fus. 70-73°) ont donné 82 gr. Ce produit séché à $CaCl^2$ a été rectifié à la colonne :

-216°	12gr
216-218	44 (odeur de NH^3)
218-225	17
Rés.	liquide très épais.

Toutes les fractions réunies, sauf le résidu, ont été soumises à

(1) *Bull.* (3), 1896, t. 26, p. 1069.

un second traitement par l'acide et distillées à la vapeur, donnant 52 gr. séchés à $CaCl^2$. Distillation au Le Bel, therm. vér. corr., P. 761 mm. :

-214°	2gr	
Pour clarifier	4	
214-215° puis 216°	44	jaune pâle
Rés	3	liquide mobile

Traitement de l'oxime fus. 97°, — Les 80 gr. purifiés ci-dessus ont donné 29 gr. Leur rectification dans les mêmes appareils et conditions que la précédente :

-215°	1gr	
215-217	15	jaune brun
217-225	7	jaune brun
Rés	5	crist. (oxime ?)

Les deux phorones ainsi régénérées ne peuvent être comparées sous le rapport de la couleur et de l'odeur, puisque la seconde contient encore de l'oxime. Le produit de la première oxime a une odeur aromatique, moins forte que celle de la phorone ordinaire, moins délicate et aussi moins vive que celle de l'homo-phorone.

Avec ces deux échantillons de phorones, j'ai exécuté, en même temps et dans des conditions tout à fait semblables, les préparations des semicarbazones et des oximes.

Semicarbazones des phorones régénérées. On mélange à froid 1cc,5 de phorone avec 1gr,5 de chlorhydrate de semicarbazide et 2 cc. d'eau. Après 24 h. on chauffe un peu ; le produit se dissout presque complètement; après 48 h., on ajoute 20 cc. d'eau, on filtre et on lave à l'eau; le produit est cristallisé dans l'alcool après dessiccation.

Le produit de la première phorone fond à 191° ; après deux nouvelles cristallisations dans l'alcool, à 187°. Le second fond à 187°, point qui reste constant après deux nouvelles cristallisations. Tous deux se présentent en paillettes nacrées d'une blancheur éclatante.

Oximes des phorones régénérées. 10 gr. de chacune des deux phorones ont été transformés en oximes dans les con litions indiquées ci-dessus. Les produits recueillis par filtration, lavés et séchés à la température ordinaire, ont été repris par 15 gr. de ligroïne ; il s'est déposé des cristaux fondant à 73° pour l'un et 75° pour l'autre. Après deux nouvelles cristallisations dans un excès de ligroïne, les deux oximes fondaient à 77-78°. Les produits

successifs, retirés par évaporation lente des ligroïnes mères, se sont montrés identiques pour les deux essais parallèles.

Des déductions hâtives des essais mentionnés dans cette note pourraient nous amener à admettre que les deux oximes différentes dérivent d'une même phorone. On serait alors tenté d'attribuer l'isomérie des oximes au résidu N(OH), et, de là à la stéréo-isomérie de l'azote, il n'y aurait peut-être qu'un pas. J'ai tenu à opposer à cette tendance une expérience critique.

Nous avons vu que les rendements de la régénération de l'isophorone étaient défectueux. En alcalinisant la solution sulfurique distillée à la vapeur, j'ai perçu, pour l'oxime à point de fusion élevé, une vague odeur de quinoléine ; mais la distillation à la vapeur n'a donné sensiblement que de l'oxime. Chose curieuse, celle-ci, après plusieurs cristallisations dans la ligroïne, fondait à 75°. Le même traitement appliqué à la solution acide de l'oxime la plus fusible a donné un produit non attaqué (25 gr. des 165 gr. ci-dessus) qui, après 2 cristallisations dans la ligroïne, fondait à 85°, puis après deux cristallisations dans un grand excès du même dissolvant, à 105-106°.

Cet essai montre que, pour le moment et avec les documents que nous avons, il n'y a guère de conclusion à tirer de l'isomérie des oximes de l'isophorone. D'ailleurs il serait prématuré de chercher leur constitution par la stéréo-isomérie, puisque, dans cette série, nous n'avons aucune donnée sur la réversibilité des transpositions, et que la formule de la phorone elle-même n'est pas mieux qu'une tentative pleine d'hypothèses. En attendant, le but que nous nous étions fixé se trouve atteint, puisqu'il paraît n'y avoir aucune confusion possible entre les points d'ébullition de l'isophorone et celui de l'homo-phorone que je fixerai dans une prochaine note.

N° 25. — Sur l'homo-phorone ; par M. DELACRE.

(22.3.1918)

Les fractions 160-200°, recueillies dans la rectification des huiles de pinacone qui a été mentionnée dans la note précédente, ont été traitées par le bisulfite comme il a été dit antérieurement (1).

(1) *Bull.* (4), 1911, t. 9, p. 890.

Le produit régénéré du bisulfite est séché au chlorure de calcium et filtré :

Poids.	Fractions.	Combiné.	Non-combiné (1).
1000gr	185-192°	185 (II)	690
2320	185-200	210 (I)	1965
385	185-200	40 (IV)	260
600	192-200	61 (III)	385
2590	160-185	75 (V)	2215

Distillation à la colonne des produits combinés :

	I.	II.	III.	IV et V.	Têtes et queues séchées.
-185°	8gr	5gr	2 gr	6gr	16gr
185-190	190 A	158 B	51 C	85 D	20 E
Rés	8	16	8	9	20

Ces produits ont été transformés en oximes dans les conditions indiquées dans la note précédente, et régénérés par HCl (2) :

	Poids.	Oxime.	Régénéré, sec.
A	190gr	205gr	145gr
B	158	165	135
C	51	57	45
D + E	105	118	90

Le chlorure de calcium ayant servi à dessécher les produits régénérés a abandonné par l'eau 20 gr. (F.). Ces préparations d'oxime montrent par leurs rendements que les phorones mises en œuvre étaient déjà sensiblement pures, et plus pures notamment que les produits analogues retirés des huiles de pinacoline.

(1) Malgré nos nombreux essais, ce non-combiné n'a pu nous fournir aucun composé défini. Donnons un exemple. Rectification des 1965 gr.

I		II des 365 gr. (-185°)	
-185°	365 gr.	-160°	93 gr.
185-200	620 »	160-170	28 »
200-210	656 »	170-180	30 »
		180-190	45 »
		190-200	61 »
		Rés	81 »

Après de nombreuses rectifications de tous les produits non combinés j'ai essayé sans résultat sur diverses fractions l'action du bisulfite et de l'hydroxylamine. Un produit bouillant 191-195° a donné des cristaux avec l'isocyanate de phényle, mais le rendement est tellement faible qu'il ne faut pas penser à utiliser ce mode de séparation.

(2) Voir *Bull.* (4), 1911, t. 9, p. 893 et 894. Pour la préparation on a oublié de mentionner l'eau.

Ces produits ont été soumis à une seconde rectification après dessiccation très prolongée sur le chlorure de calcium suivie de filtration :

	A.	B.	D + E.	C + F.
Poids	134	117	76	60
a) -190°	9	3	7	6
b) 190-193	120	107	64	48
c) Rés.	5	7	5	5

Distillation (G) des têtes et résidus après dessiccation :

a) -190°	3	
b) 190-193	23	semicarb. fus. 203°; oxime fus. 73°
c) 193-280	17	
d) Rés.	nul	

Les produits *b*) des distillations A à G constituent la nouvelle phorone sensiblement pure. Nous l'avons isolée, mais à un degré moindre de pureté (se colorant par conservation), dans la déshydratation non seulement de la pinacone brute (1), mais aussi de la pinacone pure (2). Les longues expériences que nous avons dû faire, dans le premier de ces deux derniers cas, pour isoler une phorone présentant certaines garanties de pureté nous imposaient ici une grande prudence avant de déclarer que le produit est nouveau et pur.

Ces produits séchés à nouveau sont rectifiés comme suit :

190-191°	10gr humide O.1
191-193	276
193-199	22 O.2
Rés.	10 O.3

Distillation des 276 gr. séchés. Therm. vér., t° corr., P. 761 mm.

190-194°	10gr humide S.1
194-195	221 (an. I)
195-197	32 O.4
Rés.	12 O.5

La fraction marquée S.1 donne une semicarbazone qui, lavée à l'eau puis à l'alcool froid et cristallisée dans l'alcool, fond à 194°,5 (an. III) ; elle a donné pour l'azote par la méthode de

(1) *Bull.* (4), 1911, t. 9, p. 894.
(2) *Ibid.*, p. 896.

Kjeldahl 21,46 0/0 (calc. 21,53); un autre jet fus. 192° a donné 21,38 0/0.

Les fractions notées ont été transformées en oxime :

	Échantillons.	Oxime brute.	Id. crist. dans *a* (2).	1er précip.	2e précip.	3e précip. dist. de *a*.
O.1....	36gr	43gr	16*gr fus. 82°	10*gr	30gr fus. 73°	19gr mél. de résine et aig.
O.4....	32	50 ?	16* fus. 86°	9*		
O.2....	22	27	9*			
O.5 (1).	17	21	8*			
O.3....	10	13	3**			
	117	154		120		

* 68 gr. par HCl donnent 48 gr. dont distillation ci-dessous.

** Fus. 80°. Recristallisé dans l'alcool 1gr,6 fus. 84-85° (an. II) azote (Kjeldahl) 9.06 0/0 (calc. 9.15).

On a fait cristalliser dans l'alcool :

1° 30gr (2e ppt.) : 1° dépôt 11gr fus. 77-78° azote 9.13 % (calc. 9.15)
2° dépôt 4gr fus. 75° azote 9.06 % (calc. 9.15)

2° 19gr (ppt. et dist.) : 9gr fus. 79-80° azote 9.0 % (calc. 9.15)

Les alcools mères ont formé d'abord un second dépôt qui, traité par HCl, a donné 6 gr. d'huile dont la semicarbazone fond à 192° (azote 21.42 0/0, calc. 21.53). Puis, précipités par l'eau, ils ont donné 12 gr. d'un mélange d'aiguilles et de croûtes résineuses. 1° Echantillon d'aiguilles, azote 9.5 0/0; 2° Echant. 8.86 0/0; croûtes 8.93 0/0 (calc. 9.15).

Distillation des 48 gr. : après dessiccation très longue sur du chlorure de calcium, on en a décanté 40 gr. Rectif. app. Le Bel, therm. vér., t° corr., P. 758 mm. :

a)	-190°	1gr
b)	190-101,2	30
c)	191,2-192	6
d)	Rés.	2

En vue d'établir l'identité de ces différentes fractions, on les a transformées en oxime. On a opéré sur 3 cc. de *b*), *c*) et *d*) dans les conditions indiquées dans la note précédente; pour les rendre identiques pour les trois essais on s'est servi d'une solution alcaline de concentration connue. Les trois essais, après précipitation,

(1) Plus 5 gr. d'un autre échantillon.

(2) On dissout dans 5 p. d'alcool et on ajoute 5 p. d'eau.

lavage et dessiccation, ont été cristallisés dans la ligroïne. Les aiguilles fines, semblables d'aspect, fondaient pour *b*) à 80° (à 87-88° après seconde cristallisation dans un excès) pour *c*) à 84°, pour *d*) à 84-85° (recristallisé : 86-87°).

3 cc. de la fraction *c*) ont été transformés en semicarbazone dans les conditions indiquées pour l'isophorone. La réaction se fait plus difficilement, et il faut mélanger la masse avec un agitateur. On précipite par l'eau, on lave et on fait cristalliser dans l'alcool. Après quatre cristallisations, le produit fond à 206° ; il n'a pas l'aspect nacré de la semicarbazone de l'isophorone; ce sont des aiguilles courtes à aspect mat.

Analyses mentionnées ci-dessus :

An. I.

Subst.		0,2052
H^2O		0,1901
CO^2		0,5663 0,0201 0,0012
		Calc. pour $C^9H^{14}O$.
C 0/0	78.09	78.26
H 0/0	10.30	10.14

An. II.

Subst.		0,1239
H^2O		0,1103
CO^2		0,3000 0,0133 0,0077
		Calc. pour $C^9H^{15}NO$.
C 0/0	70.43	70.59
H 0/0	7.97	9.80

An. III.

Subst.		0,1318
H^2O		0,1061
CO^2		0,2774 0,0168 0,0021
		Calc. pour $C^9H^{17}N^3O$.
C 0/0	61.30	61.53
H 0/0	8.94	8.72

Propriétés de l'homo-phorone. — Liquide incolore, inaltérable

par la conservation. Son odeur est moins forte mais moins commune que celle de la phorone ordinaire; elle est plus délicate aussi que celle de l'isophorone, et ce caractère pourrait avoir un certain intérêt pour les relations avec les produits terpéniques.

Résumons les caractères qui différencient la phorone nouvelle de l'isophorone :

Homo-phorone.	*Iso-phorone.*
Liquide Eb. 192-194°.	Liquide Eb. 214-216°.
On a isolé une oxime : Aiguilles soyeuses fus. 87-88° facilement décomposées par HCl, non transformées par KOH.	On a isolé 2 oximes en cristaux vitreux, non décomposables par par HCl. Celle à point de fusion bas (77-78°) se transforme en l'autre par KOH.
Semicarbazone, aiguilles courtes non soyeuses fus. 206°.	Semicarbazone en paillettes nacrées fus. 187°.

N° 26. — Action de l'acide sulfurique dilué sur la pinacone pure; par M. DELACRE.

(23.3.1918)

Dans une note précédente (1), j'ai démontré que la déshydratation de la pinacone pure par l'acide sulfurique dilué donne naissance, outre la pinacoline (2) et le bipropényle, à une petite quantité d'huile. La distillation de cette dernière m'a permis d'admettre tout au moins provisoirement, que l'isophorone (Eb. 215°), l'oxyde de mésityle désoxydé, $C^{12}H^{20}O$ Eb. vers 215°, trouvé par M. Couturier (3), le carbure mentionné par Friedel (4) ne sont pas isolables pratiquement.

Par contre, en comparant les huiles de pinacoline provenant de pinacone pure avec les huiles de pinacoline provenant de pinacone impure, j'ai pu déceler dans les premières la présence d'homo-phorone (5).

(1) *Bull.*, 1911 (4), t. 9, p. 240.

(2) Dans les conclusions de ma note (p. 247) j'ai admis que les impuretés de la pinacoline brute ainsi obtenue s'élevaient à au moins 10 0/0. Cela n'est pas toujours exact. La rectification du produit de la seconde expérience, exécutée depuis, nous a conduit à ce même pourcentage approximatif, tandis que la pinacoline brute de la première expérience n'a donné que 5 0/0 de résidu. Dans ce dernier cas, le rendement en pinacoline serait donc de 75 0/0.

(3) *Ann. chim. phys.*, 1892 (6), t. 26, p. 496.

(4) *Dictionnaire de Wurtz*, 1876, *art. pinacoline*, p. 1024.

(5) *Bull.*, 1911 (4), t. 9, p. 889.

Cependant, si l'on examine avec attention la marche qui a dû être suivie dans ces deux cas pour isoler la phorone nouvelle, on se rendra compte que ce dernier produit n'est pas seul. Tout nous porte même à croire qu'il est accompagné de produits de composition assez sensiblement différente. On nous permettra quelques considérations à ce sujet.

L'homo-phorone extraite des huiles de pinacoline se colore par la conservation, tandis que celle retirée des huiles de pinacone reste incolore dans les mêmes conditions. Je suppose que la première n'est pas encore pure; il est possible qu'elle contienne, comme les isophorones régénérées, une petite quantité d'oxime différente non décomposée.

Que l'huile de pinacoline contienne un autre produit que l'homophorone, cela est suffisamment prouvé par le simple rendement qu'elle donne en oxime. L'homo-phorone, isolée des huiles de pinacone par la combinaison bisulfitique, donne des rendements en oxime qui dépassent 100 0/0 (voir note précédente); avec le même produit isolé par le même moyen des huiles de pinacoline, le rendement en oxime ne dépasse pas 78 0/0 (1). Ces huiles de pinacoline différeraient donc des mêmes fractions d'huiles de pinacone par la présence d'environ 25 à 30 0/0 de produits autres que l'homo-phorone. Nous chercherons à expliquer plus loin la présence de ces produits étrangers.

L'action de l'acide sulfurique dilué sur la pinacone, $C^6H^{14}O^2$, a donc donné naissance à $C^9H^{14}O$, produit de la condensation de l'acétone. Il y a eu oxydation. Cette réaction bizarre avait engagé les chimistes qui se sont occupés de cette question à regarder les huiles de pinacoline comme provenant d'impuretés de la pinacone; je crois avoir éliminé cette éventualité et pouvoir conclure que l'huile de pinacoline provient normalement de la pinacone pure. Je sais que l'on pourrait hésiter au premier abord à se rallier à cette manière de voir puisque j'ai démontré la présence du même corps, l'homo-phorone, et dans les huiles de pinacone, et dans les huiles de pinacoline. Mais j'ai donné des renseignements précis sur la pureté de la pinacone utilisée pour obtenir ces dernières et je crois pouvoir conclure que l'homophorone se produit par l'action du sodium sur l'acétone aussi bien que par l'acide sur la pinacone.

Mais cette seconde réaction est plus difficile à interpréter que

(1) *Bull.*, 1911 (4), t. 9, p. 893. Erratum : même page, ligne 34, au lieu de an. I lisez an. XI.

la première. Faut-il croire que c'est l'acide sulfurique dilué qui exerce un pouvoir oxydant sur la pinacone? Je suppose, quant à moi, que l'interprétation n'est pas de ce côté.

J'ai décrit dans la série de la dypnopinacone des réactions avec lesquelles je serais tenté de voir ici une analogie. L'al-dypnopinacoline et l'homodypnopinacoline α, $C^{32}H^{26}O$, subissent l'action de la chaleur en donnant naissance à $C^{32}H^{22}O$, la pyro-dypnopinacoline (rendement environ 40 0/0) (1). On devrait retrouver à côté de celle-ci un produit plus hydrogéné, mais je n'ai pu séparer qu'une résine distillable mais incristallisable.

Par une réaction analogue, l'alcool pyrodypnopinacolique, $C^{32}H^{24}O$, subit l'action de la chaleur vers 340° en donnant naissance à une certaine quantité de pyrodypnopinacoline $C^{32}H^{22}O$ (2).

Il y a donc oxydation par la chaleur, et bien que je n'aie pas trouvé le moyen de poursuivre cette étude jusqu'à pouvoir mettre en équation la réaction pyrogénée, ces phénomènes me paraissent offrir des aperçus instructifs sur les réactions internes. Elles ont été peu étudiées jusqu'aujourd'hui (3); l'une des raisons en est peut-être qu'elles sont en contradiction avec la notion de la valeuce : il est difficile d'après nos théories, d'admettre qu'un seul et même corps, $C^{32}H^{26}O$, chez lequel nous supposons toutes les molécules identiques, puisse être en même temps oxydant et réducteur, donner un produit d'auto-oxydation, $C^{32}H^{22}O$ et un produit d'auto-réduction dont la résine représente tout au moins les produits de scission. Ces objections ne sont pourtant que théoriques.

Cependant une interprétation analogue pour la pinacoline expliquerait la différence existant entre les huiles de pinacone et les huiles de pinacoline, en ce qui concerne la difficulté de séparer l'homo-phorone de ces dernières.

Comme on a pu le voir d'après mes recherches précédentes, les quantités d'huile de pinacoline (de la pinacone pure) sont tellement faibles qu'il paraît hien difficile d'espérer voir élucidées les réactions accessoires des déshydratations. Il semble que la recherche éventuelle des phorols attendra encore longtemps une solution.

D'ailleurs une série de problèmes se groupe autour de celui-ci.

(1) *Bull. Ac. Belg. Cl. des sciences*, 1902, p. 251.

(2) Recherches non encore publiées.

(3) Lors de mes premières recherches sur la pinacoline, voyant que dans plusieurs réactions le tétraméthyl-éthylène se formait plus facilement que le tétraméthyl-éthane, j'avais pensé que l'action de la chaleur sur ce dernier pourrait bien dégager de l'hydrogène. La difficulté de l'expérimentation m'a arrêté. Ici il n'y a pas dégagement mais déplacement d'hydrogène.

L'homo-ptforone prend-elle naissance dans l'action des alcalis et des alcoolates alcalins sur l'acétone? Se forme-t-elle également dans l'action des acides sur le même corps? Une réponse négative à cette dernière question pourrait amener à chercher une explication de la formation des huiles de pinacoline, en supposant que $3\,C^6H^{14}O$ donneraient deux molécules en C^9, l'une hydrogénée, l'autre oxydée.

N° 27. — Nouvelle préparation des nitriles par catalyse; par M. Alph. MAILHE.

(8.3.1918)

On sait que l'action de l'ammoniaque sur les éthers-sels, fournit l'amide avec mise en liberté d'alcool :

$$RCO\text{-}OC^2H^5 + NH^3 = RCONH^2 + C^2H^5OH$$

D'autre part, les amides, par déshydratation au moyen d'anhydride phosphorique ou en présence de certains catalyseurs, alumine, ponce, sable, graphite, fournissent le nitrile (Bœhner et Andrews).

$$RCONH^2 = RCN + H^2O$$

Mais dans cette transformation, l'on perd le corps déshydratant lorsque la réaction a lieu par voie chimique, et si elle est effectuée par voie catalytique sèche, on est obligé d'entraîner les amides qui sont des corps peu volatils, à l'aide d'un courant d'oxygène.

J'ai pensé qu'il serait possible d'effectuer catalytiquement ces deux réactions d'une manière simultanée et d'arriver du premier coup au nitrile. Deux catalyseurs déshydratants conviennent parfaitement pour réaliser la décomposition des éthers-sels, par l'ammoniac. Ce sont l'oxyde de thorium, ThO^2, et l'alumine. La température à laquelle a lieu la réaction est assez élevée. Elle varie entre 470-480°, pour la thorine, entre 490-500°, pour l'alumine (température prise dans la rigole qui supporte le tube à catalyse). Elle commence bien à plus basse température, vers 450°; mais, dans ces conditions, la réaction est incomplète et une partie de l'éther-sel reste inchangée.

La thorine peut, sans inconvénient, être remplacée par l'alumine, ce qui est avantageux au point de vue du prix du catalyseur. Bien que celui-ci se comporte d'une manière très active pendant très longtemps, il noircit cependant à la longue, et l'on est obligé

de le calciner pour lui faire reprendre son état primitif. Or, cette manipulation entraîne toujours quelques pertes.

La transformation des éthers-sels en nitriles consistera à faire agir sur les vapeurs de ces éthers le gaz ammoniac, en les dirigeant ensemble sur la thorine ou l'alumine, placée dans un tube en verre. On obtient dans tous les cas, la réaction suivante :

$$RCOOR' + NH^3 = RCN + R'OH + H^2O$$

Elle est toujours accompagnée d'un dégagement gazeux permanent, formé d'hydrogène et de carbure éthylénique, le premier dominant dans le cas de la thorine, le second étant au contraire prépondérant dans le cas de l'alumine. Ces gaz proviennent du dédoublement partiel de l'alcool R'OH, soit en aldéhyde, soit en carbure éthylénique, et dans le premier cas, on constate souvent la formation de cristaux d'aldéhydate d'ammoniaque.

1° *Acétonitrile.* — Les éthers acétiques, traités selon le mode opératoire qui vient d'être décrit, se décomposent d'une manière régulière, en fournissant l'acétonitrile :

$$CH^3CO\text{-}OR + NH^3 = CH^3CN + ROH + H^2O$$

Ainsi, sur l'alumine, l'acétate d'éthyle, qui bout à 77°, fournit un gaz renfermant 70 0/0 d'éthylène, un liquide aqueux dont l'eau se sépare partiellement, entraînant un peu de nitrile très soluble et la partie surnageante rectifiée est constituée par un mélange d'alcool et d'acétonitrile, bouillant à 81-82°. Celui-ci a été identifié en le transformant en éthylamines par hydrogénation sur le nickel réduit à 180-200°.

L'acétate d'isoamyle, $CH^3CO^2C^5H^{11}$, bouillant à 138°, a été traité par l'ammoniac en présence d'alumine, chauffée vers 490-500°. Le gaz dégagé était formé de 80 0/0 de carbure éthylénique, absorbable par le brome, et 20 0/0 d'hydrogène. Le liquide recueilli avait deux couches : l'inférieure, constituée par de l'eau à réaction aldéhydique, la supérieure soumise au fractionnement, a fourni de l'isoamylène, 40 0/0 d'acétonitrile et 50 0/0 d'alcool isoamylique. L'acétonitrile a été identifié comme plus haut; l'alcool amylique par déshydratation sur l'alumine à 400°, a fourni de l'isoamylène.

L'acétate de phényle $CH^3CO.OC^6H^5$, subit également la même décomposition catalytique, en présence de gaz ammoniac et au contact de l'alumine. Il se transforme totalement en nitrile et phénol, qui surnagent l'eau formée pendant la réaction.

2° *Propionitrile.* — La décomposition catalytique des éthers propioniques, $CH^3CH^2CO^2R$, conduit également, lorsqu'on les traite par le gaz ammoniac, en présence d'alumine ou de thorine, au nitrile propionique et à l'alcool :

$$CH^3CH^2CO^2R + NH^3 = CH^3CH^2CN + ROH + H^2O$$

Le propionate d'éthyle, sur alumine, le propionate d'isobutyle, sur thorine, fournissent le nitrile propylique CH^3CH^2CN, bouillant à 97°. Il reste en fin de distillation un résidu, qui se prend en aiguilles soyeuses fondant dans les deux cas, à 78-79°; c'est la propionamide qui constitue l'étape intermédiaire de la transformation. Avec le propionate d'isoamyle, dans les mêmes conditions, sur la thorine, on obtient également le propionitrile et de l'alcool isoamylique, bouillant à 131°. L'eau présente la réaction aldéhydique.

3° *Butyronitrile.* — Les éthers butyriques, $CH^3CH^2CH^2CO^2R$, en présence de gaz ammoniac, sont aisément changés en butyronitrile, au contact de l'alumine ou de la thorine. Le butyrate d'éthyle, dirigé sur thorine avec du gaz ammoniac, fournit un gaz à 25 0/0 d'éthylène et 75 0/0 d'hydrogène. Les parois du récipient où l'on recueille le liquide transformé se tapissent de cristaux d'aldéhydate d'ammoniaque. Quant au liquide, séparé de l'eau formée pendant la réaction, il donne au fractionnement : 1 p. 1/2 bouillant au-dessous de 90°, 1 p. de 90 à 110°, 3 p. de 110° à 125°, 1 partie de 125 à 140°. Ce liquide est formé de 50 0/0 environ de butyronitrile qui bout à 118-119°. Après nouvelle rectification, il a été soumis à l'hydrogénation sur le nickel; il s'est transformé dans le mélange des trois butylamines.

Le butyrate de propyle, sur thorine ou sur alumine a fourni également le butyronitrile, et il est resté en fin de distillation une faible portion d'aiguilles soyeuses, fondant à 114-115°, constituées par la butyramide.

Dans les mêmes conditions, le butyrate d'isobutyle, b. à 157°, fournit également sur thorine et sur alumine, un bon rendement en nitrile butyrique.

4° *Isovaléronitrile.* — L'isovalérate d'isoamyle, bouillant à 185°, dirigé en même temps que du gaz ammoniac, sur de la thorine chauffée vers 480° fournit un dégagement permanent de gaz, formé presque entièrement d'hydrogène. Le liquide, séparé de l'eau formée, abandonne jusqu'à 100° une portion fortement aldéhydique, contenant de l'isovaléraldéhyde, puis le thermomètre monte rapidement jusqu'à 129°, et laisse passer la majeure partie

du liquide entre 129° et 133°. Cette portion sent à la fois le nitrile et l'alcool isoamyliques. Elle est neutre. Soumise à l'hydrogénation sur nickel, elle se change en partie en un mélange d'isoamylamines (1^a-2^a-3^a-), bouillant jusqu'à 220°. La portion non transformée est séparée des amines par saturation à l'aide d'acide chlorhydrique dilué. Le produit rectifié se transforme en amylène par déshydratation sur de l'alumine chauffée à 400°; c'était de l'alcool isoamylique.

L'isovalérate d'éthyle sur l'alumine, fournit un gaz à 50 0/0 d'éthylène. Au-dessus du point d'ébullition du nitrile isovalérique, il reste un résidu qui se prend en aiguilles fondant à 129° (isovaléramide).

5° *Capronitrile.* — Le caproate d'éthyle se transforme en présence d'alumine et de gaz ammoniac en capronitrile. Le gaz dégagé est formé de 50 0/0 d'éthylène et 50 0/0 d'hydrogène. Le capronitrile a été transformé en présence du nickel divisé et de l'hydrogène dans le mélange des trois amines hexyliques.

6° *Nonylnitrile.* — Le nonylate d'éthyle est un liquide qui bout à 227-228°. Ses vapeurs dirigées en même temps que du gaz ammoniac sur l'alumine chauffée vers 490-500°, fournissent un gaz à 50 0/0 d'hydrogène et 50 0/0 d'éthylène. Le nonylnitrile obtenu, $CH^3(CH^2)^7CN$, bout à 214-216°. Hydrogéné sur nickel, il a fourni la nonylamine primaire, b. à 190-192°, et des cristaux de dinonylamine, fondant à 29°.

On voit que la méthode de transformation directe des éthers-sels aliphatiques en nitriles, par le gaz ammoniac au contact d'un catalyseur déshydratant, est tout à fait générale.

N° 28. — Préparation directe des nitriles aromatiques, par catalyse; par M. Alph. MAILHE.

(8.3.1918)

La transformation des éthers-sels des acides aromatiques en nitriles, peut avoir lieu directement par le gaz ammoniac, au contact d'un catalyseur déshydratant, alumine ou thorine, dans des conditions semblables à celles qui président à la transformation des éthers-sels des acides aliphatiques. Dans tous les cas, le rendement en nitrile est très important.

1° *Benzonitrile.* — Lorsqu'on dirige du benzoate de méthyle, bouillant à 199°, en même temps que du gaz ammoniac, sur de l'oxyde de thorium chauffé entre 470-480° (température prise dans la rigole qui supporte le tube à catalyse), on constate un faible

dégagement permanent de gaz, formé principalement d'hydrogène. Dans le liquide recueilli, on trouve deux couches, une aqueuse, à réaction légèrement aldéhydique, la seconde qui, à la distillation, fournit du méthanol avec un peu d'aldéhyde formique et une portion importante de benzonitrile, bouillant de 188 à 190°. Au-dessus de 190°, il reste un résidu insignifiant. La réaction :

$$C^6H^5CO^2CH^3 + NH^3 = C^6H^5CN + CH^3OH + H^2O$$

a été sensiblement totale. Sur 40 gr. de benzoate de méthyle, j'ai isolé 25 gr. de benzonitrile pur au lieu de 30 gr., comme l'indique la théorie. La réaction ne devient appréciable qu'au-dessus de 450°, et à 480° elle est presque totale. Le benzonitrile a été identifié par son odeur d'essence d'amandes amères, par le précipité jaune cristallin qu'il donne instantanément avec le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique, et enfin par son hydrogénation sur le nickel divisé à 180-200°; il a fourni dans ce cas, un mélange de toluène dont le dérivé dinitré fond à 70°, de benzylamine et dibenzylamine, donnant des chlorhydrates bien cristallisés, et l'on constate pendant l'hydrogénation un dégagement permanent de gaz ammoniac.

Le benzoate d'éthyle, $C^6H^5CO^2C^2H^5$, qui bout à 211°, conduit dans les mêmes conditions que le précédent, à un rendement également important en nitrile. Le gaz qui se dégage pendant la transformation est formé surtout d'hydrogène avec 5 à 10 0/0 d'éthylène. La décomposition du même éther-sel sur de l'alumine a lieu également vers 490°, et le gaz contient cette fois, 2/3 environ d'éthylene pour 1/3 d'hydrogène.

Le benzoate d'isopropyle, bouillant à 218°, fournit un dégagement gazeux, formé surtout de propylène, par catalyse sur thorine ou alumine, en présence de gaz ammoniac. Le liquide recueilli, séparé de l'eau par décantation, donne le benzonitrile avec un bon rendement.

Dans tous ces cas, une partie de l'alcool est régénéré et échappe à la destruction aldéhydique ou éthylénique.

2° *Tolunitriles.* — Les éthers-sels des trois acides toluiques se comportent de la même manière que les éthers de l'acide benzoïque lorsqu'on les traite par de l'ammoniac au contact d'oxyde de thorium vers 480° ou d'alumine, vers 490°. Ils fournissent tous avec d'excellents rendements le tolunitrile correspondant :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^3\\CO^2R\end{matrix}\right. + NH^3 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^3\\CN\end{matrix}\right. + ROH + H^2O$$

Ainsi, l'éther méthylique de l'*acide orthotoluique* :

$$C^6H^4\begin{cases} CH^3 & (1) \\ CO^2CH^3 & (2) \end{cases}$$

qui bout à 207-208°, conduit à l'*orthotolunitrile*, bouillant à 203-204°, qui donne une combinaison cristallisée avec le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique.

Les éthers méthylique, éthylique, propylique, de l'*acide métatoluique*, bouillant respectivement à 215°, 227° et 240°, fournissent le *métatolunitrile*, qui passe à la distillation à 210°. Ce nitrile n'a pas fourni la combinaison cristallisée avec le chlorure cuivreux. Mais soumis à l'hydrogénation sur le nickel, il s'est changé en un mélange de métaxylène, bouillant à 138° dont le dérivé trinitré qui a été obtenu, fond à 172°, et d'amines donnant avec l'acide chlorhydrique, des chlorhydrates bien cristallisés.

Enfin, les éthers méthylique, éthylique et isoamylique de l'*acide paratoluique*, dont les points d'ébullition sont 217°, 227° et 271°, se changent dans le *paratolunitrile*, qui bout à 218°, et qui forme la combinaison cristallisée avec le chlorure cuivreux chlorhydrique. Hydrogéné sur nickel à 180°, il fournit surtout du paraxylène et une faible quantité d'amines, $C^6H^4<\begin{matrix}CH^3\\CH^2NH^2\end{matrix}$ et $\left(C^6H^4<\begin{matrix}CH^3\\CH^2\end{matrix}\right)^2NH$.

3° *Nitrile phénylacétique.* — Le phénylacétate d'éthyle dirigé en vapeurs, en même temps que du gaz ammoniac, sur de la thorine chauffée vers 480-490°, conduit au nitrile phénylacétique, $C^6H^5CH^2CN$, ou cyanure de benzyle, qui donne la combinaison cristallisée avec le chlorure cuivreux et qui par hydrogénation sur nickel se transforme en un mélange d'éthylbenzène et d'amines, $C^6H^5CH^2CH^2NH^2$ et $(C^6H^5CH^2CH^2)^2NH$, dont les chlorhydrates se font immédiatement par l'acide chlorhydrique.

4° *Naphtonitriles.* — Les éthers éthyliques des acides naphtoïques, α et β, sont des corps liquides qui bouillent respectivement à 309° et 308°. Lorsqu'on les entraine en vapeurs avec du gaz ammoniac, soit sur la thorine, soit sur l'alumine, chauffées vers 490°, ils se transforment à peu près intégralement en nitriles naphtoïques. L'α bout à 297°. Il se prend en aiguilles lorsqu'on le refroidit dans la glace. Il fond à 33-34°. Le second se prend en masse à la sortie du tube à catalyse. Il fond à 66°. Ce dernier soumis à l'hydrogénation sur nickel, donne un dégagement abondant de gaz ammoniac, et le produit recueilli qui contient un peu

d'aminonaphtylméthane, $C^{10}H^7CH^2NH^2$, est surtout formé de méthylnaphtaline, se présentant en cristaux soyeux blancs, d'odeur agréable, fondant à 39°.

Cette nouvelle méthode de préparation des nitriles aromatiques paraît tout à fait générale. Elle conduit dans tous les cas à un rendement important en nitrile. Or, comme les éthers-sels des acides aromatiques sont presque toujours liquides et stables, il sera facile de les transformer en nitriles, évitant ainsi l'emploi du cyanure de potassium toujours dangereux à manipuler.

N° 29. — Nouvelle méthode de formation des nitriles par catalyse ; par MM. Alph. MAILHE et F. de GODON.

(8.3.1918)

On sait que les aldéhydes réagissent à froid sur l'ammoniaque en présence d'éther ou d'eau pour donner des combinaisons généralement solides :

$$RC\begin{cases}O\\H\end{cases} + NH^3 = RCH\begin{cases}OH\\NH^2\end{cases}$$

Ainsi, l'éthanal donnerait l'alcool-amine, $CH^3.CHOH.NH^2$, que Delépine a démontré être l'hydrate de l'éthylidène-imine polymérisée $(CH^3CH{=}NH)^3\,3\,H^2O$.

Nous nous sommes demandé si, en présence d'un catalyseur déshydratant tel que la thorine, par exemple, le gaz ammoniac ne pouvait pas réagir, à une température convenable sur l'oxygène aldéhydique et donner naissance à une imine, qui serait instable à cette température et conduirait par perte d'hydrogène à un nitrile, suivant les réactions :

$$RC\begin{cases}O\\H\end{cases} + NH^3 \rightarrow RCH{=}NH$$

$$RCH{=}NH \rightarrow RCN + H^2$$

L'expérience a complètement confirmé nos prévisions.

Lorsqu'on dirige sur une traînée de thorine, placée dans un tube de verre, chauffée à 420-440°, des vapeurs d'aldéhyde isoamylique, en même temps que du gaz ammoniac, on obtient un dégagement gazeux permanent d'hydrogène.

Le liquide condensé à la sortie du tube-catalyseur se sépare en deux couches, une aqueuse en proportion très notable, une

seconde, moins dense qui a été soumise au fractionnement. Elle fournit une faible quantité d'un produit distillant jusqu'à 125°, contenant un peu d'aldéhyde isoamylique non transformé accompagné d'isoamylnitrile, puis de 125° à 135°, une fraction importante, environ 40 0/0 du liquide recueilli, ensuite, le thermomètre monte sans s'arrêter à un point fixe, de 135° à 300° et au-dessus.

La portion distillée de 125° à 135° possède nettement l'odeur du nitrile isoamylique. Elle était sensiblement neutre. Pour vérifier qu'elle contenait bien ce nitrile, nous l'avons soumise à l'hydrogénation sur du nickel divisé. Nous avons recueilli un mélange d'isoamylamine, de diisoamylamine et d'un peu de triisoamylamine que nous avons identifiées : 1° par leurs chlorhydrates; 2° par leur transformation inverse en isoamylnitrile sur le nickel divisé chauffé à 350-370°.

Ce mélange d'amines provenant de l'hydrogénation du nitrile, contenait une très petite portion de liquide inchangé.

Quant au produit distillant de 135° à 300°, il possédait une réaction alcaline. La moitié environ se dissout dans l'acide chlorhydrique, l'autre moitié constitue un produit de polymérisation de l'aldéhyde isoamylique. Nous avions pensé que les produits basiques dissous dans l'acide dilué pouvaient être constitués par un mélange de diisoamylamine et de triisoamylamine provenant de l'action de l'hydrogène naissant formé dans la réaction, sur l'imine $(CH^3)^2CHCH^2CH{=}NH$, ce qui aurait donné l'isoamylamine qui, par perte d'ammoniac sur 2 ou 3 molécules aurait fourni l'amine secondaire et l'amine tertiaire. Mais les bases régénérées de la solution chlorhydrique ne donnent pas de chlorhydrates solides par l'acide chlorhydrique concentré et ne fournissent pas le nitrile par déshydrogénation sur le nickel. D'autre part, elles commencent à se décomposer quand on les distille à la pression ordinaire. Ce sont vraisemblablement des produits de condensation de l'aldéhyde et de l'ammoniaque.

L'aldéhyde isobutylique fournit, dans les mêmes conditions de température que précédemment, en présence de gaz ammoniac, le nitrile isobutylique, bouillant à 108°, accompagné également de produits de condensation bouillant jusqu'à 300°.

Avec l'aldéhyde propylique, nous avons également obtenu le propane nitrile, CH^3CH^2CN. Par contre, l'aldéhyde ordinaire n'a pas donné la réaction. Elle a fourni des cristaux d'aldéhydate d'ammoniaque qui ont résisté à la destruction.

Parmi les aldéhydes aromatiques, nous avons essayé l'aldéhyde benzoïque. Ses vapeurs dirigées sur la thorine chauffée à 420-440°

en même temps que du gaz ammoniac, ont fourni une notable proportion de nitrile benzoïque, accompagné d'un produit de condensation solide, se décomposant par distillation à la pression ordinaire. Le nitrile benzoïque qui bout à 190° est souillé d'un peu d'aldéhyde non transformée. Comme son point d'ébullition est voisin de celui de l'aldéhyde, il ne fallait pas songer, pour l'identifier, à le transformer en acide benzoïque. Nous avons fait sa combinaison avec le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique réaction caractéristique des nitriles aromatiques. Ensuite, nous l'avons hydrogéné sur le nickel divisé, et nous l'avons transformé en un mélange de benzylamine et de dibenzylamine. Enfin, l'aldéhyde anisique $C^6H^4<^{OCH^3(1)}_{COH(4)}$, nous a fourni également le nitrile anisique, qui donne une combinaison cristallisée avec le chlorure cuivreux chlorhydrique. En dehors des produits de condensation obtenus dans cette réaction, on voit que l'action directe du gaz ammoniac sur les aldéhydes constitue une nouvelle méthode de formation des nitriles.

N° 30. — Action de l'acide iodhydrique sur la cinchonine et sur ses isomères : la cinchoniline, la cinchonigine et l'apocinchonine; par M. E. LÉGER.

(22.3.1918)

En chauffant la cinchonine au B.-M. avec HI (dens. 1.7), Ed. Lippmann et F. Fleissner (1) obtinrent le biiodhydrate d'une base $C^{19}H^{23}IN^2O$, l'hydroiodocinchonine. Les mêmes auteurs reconnurent que la base hydroiodée pouvait se combiner avec 2HCl ou $2NO^3H$ pour donner des sels cristallisés.

En 1899, Zd. H. Skraup (2) ayant obtenu le biiodhydrate d'hydroiodocinchoniline (α-isocinchonine) s'exprime ainsi. « Le composé d'addition formé dans ces expériences est, comme on le montrera avec détails à une autre occasion, identique sous tous les rapports avec l'hydroiodocinchonine formée au moyen de la cinchonine et de HI et avec l'hydroiodo-composé que fournit la β-isocinchonine (cinchonigine). »

Cette opinion fut développée dans un mémoire paru l'année suivante sous les noms de Skraup et R. Zwerger (3). Elle est en

(1) *D. ch. G.*, t. **24**, p, 2827.
(2) *Mon. f. Ch.*, t. **20**, p. 571.
(3) *Mon. f. Ch.*, t. **21**, p. 535.

contradiction avec les données numériques publiées par ces auteurs. Selon ceux-ci, l'hydroiodocinchoniline (α-isocinchonine) fondrait à 162-163°, alors que l'hydroiodocinchonigine (β-isocinchonine) fondrait à 154°, la première base se dissoudrait dans 57 parties d'alcool froid, la seconde dans 46 parties seulement.

Du reste, la connaissance des points de fusion est, dans le cas de ces composés, tout à fait insuffisante en tant que caractère d'identité. Il suffit, à cet égard, de mentionner la cinchoniline et la cinchonigine dont les points de fusion sont si voisins que ces bases furent, à une certaine époque, confondues par tous les auteurs allemands qui ont eu l'occasion de s'en occuper (1) et cependant leurs pouvoirs rotatoires de signe contraire indiquent bien qu'il s'agit de bases différentes. Il m'a donc paru utile de reprendre l'examen de cette question de l'identité ou de la non identité des diverses bases hydroiodées fournies par la cinchonine et par ses isomères, en faisant intervenir comme critérium, ainsi que je l'ai fait pour les bases hydrobromées, les déterminations polarimétriques.

Biiodhydrates des bases hydroiodées.

Préparation. — A l'exemple de Pum (2) j'ai chauffé 50 gr. de biiodhydrate de cinchonine au B.-M., pendant 6 h. dans un ballon, avec 250 gr. de HI (dens. 1.7) décoloré au phosphore, après addition de 1 gr. de phosphore rouge pulvérisé.

La matière se dissout puis, après un temps plus ou moins long, il commence à se déposer des cristaux de biiodhydrate d'hydroiodocinchonine. Ce sel est recueilli sur amiante, lavé avec HI (dens. 1.7), puis à l'alcool absolu. On le purifie par cristallisation dans l'alcool à 50°.

Comme il est peu soluble, même à chaud, il est avantageux d'opérer ainsi. Sur 50 gr. de sel, on verse 600 cc. d'alcool à 50° bouillant. Tout ne se dissout pas. On laisse déposer, filtre et refroidit rapidement. De petits cristaux jaunes se déposent. La solution surnageante est décantée, portée à l'ébullition et versée sur la fraction du sel restée indissoute. Une nouvelle partie de sel se dissout, on filtre sur les premiers cristaux. La nouvelle eau mère servira à obtenir une troisième venue de cristaux et ainsi de suite jusqu'à ce que tout le sel ait passé en solution. Le biodhy-

(1) Voir E. Jungfleisch et E. Léger : Les isocinchonines, *C. R.*, t. 113, p. 651.

(2) *Mon. f. Ch.*, t. 582.

drate rassemblé est soumis à une seconde cristallisation systématique semblable à la première.

La préparation du biiodhydrate d'hydroiodocinchonigine s'effectue par le même procédé. Il en est de même de celle du biiodhydrate d'hydroiodocinchoniline. Dans ce dernier cas, on n'obtient, à aucun moment, la solution totale du sel.

Pour la préparation du biiodhydrate d'hydroiodapocinchonine (allocinchonine) j'ai employé la méthode de Hlavnicka (1) qui consiste à chauffer pendant 5 h. à 100°, l'apocinchonine avec 5 fois son poids de HI (dens. 1.7). Selon cet auteur, la fixation de HI sur l'apociuchonine se ferait plus lentement que sur la cinchonine. Je ne puis confirmer cette opinion, car après 1/4 d'heure de chauffage, la cristallisation avait commencé. Après 1 h. 1/2 le dépôt des cristaux était très important et, si j'ai prolongé pendant 5 h. la durée du chauffage, c'était pour me placer dans les mêmes conditions que l'auteur précité et aussi pour rendre cette expérience comparable avec celles exécutées sur les autres bases isomères.

Dans cette réaction, il ne se produit pas de cinchoniline ainsi que Hlavnicka (*loc. cit.*) l'avait déjà observé. Je rappellerai que j'ai observé la même chose dans l'action de HBr sur cette même apocinchonine (2).

Les quatre biiodhydrates de bases hydroiodées que j'ai préparés se ressemblent entièrement; ce sont de petits prismes jaunes, peu solubles dans l'eau ou l'alcool à 50°, retenant 1 mol. d'eau de cristallisation qu'ils perdent à 110° et reprennent par exposition à l'air.

Analyse des sels des bases hydroiodées. — Les biiodhydrates renferment HI sous deux formes, 2HI servent à salifier la base hydroiodée qui a fixé HI. On commence par doser HI total, à l'état de AgI, après décomposition des sels par chauffage avec CaO, puis on détermine volumétriquement HI salifiant en mettant 0gr,25 à 0gr,30 de sel finement pulvérisé en suspension dans 10 cc. d'alcool et titrant à l'aide d'une solution $n/10$ de KOH en présence de phénol phtaléine.

Pendant l'opération, on remarque que le sel, d'abord indissous, entre peu à peu en solution, puis il arrive un moment où la plus grande partie de la base hydroiodée se précipite sous forme d'aiguilles incolores aplaties. En déduisant de HI total la quantité de

(1) *Mon. f. Ch.*, t. **22**, p. 191.
(2) *Soc. Chim.* (4), t. **23**, p. 141.

HI trouvée par titrage, on obtient la quantité de HI combiné pour donner la base hydroiodée.

Dans le cas des bichlorhydrates, on établit par le calcul la quantité de AgCl correspondant à la quantité de HCl fournie par le titrage. Cette quantité est déduite du poids du mélange de AgCl et de AgI obtenu, la différence représente AgI correspondant à HI fixé sur les bases pour donner les bases hydroiodées.

Biiodhydrate d'hydroiodocinchonine $C^{19}H^{23}IN^2O,2HI$. — Ce sel fut préparé d'abord par Zd. Lippmann et F. Fleissner (1).

Analyse. — HI salifiant : Trouvé 37.93 ; calculé 37.76.

Eau de cristallisation. — 0gr,3068 de subst. ont perdu, à 110°, 0gr,0068 d'eau, soit 2.26 0/0; calculé 2.58.

Biiodhydrate d'hydroiodocinchoniline.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
HI total.....	55.49	56.63
HI salifiant.....	37.93	37.76

Eau de cristallisation. — 0gr,1545 de subst. ont perdu, à 110°, 0gr,0041 d'eau, soit 2.65 0/0; calculé 2.58.

Biiodhydrate d'hydroiodocinchonigine. — Ce sel fut préparé par G. Pum (2) et par Zd. H. Skraup (3) :

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
HI total.....	56.30	56.63
HI salifiant.....	38.15	37.76

Eau de cristallisation. — 0gr,3074 de subst. ont perdu, à 110°, 0gr,0076 d'eau, soit 2.46 0/0; calculé 2.58.

Préparation des bases hydroiodées. — Ces bases perdent assez facilement une partie de leur iode lorsqu'on les met en contact, à froid, avec les alcalis, même avec NH^3, de sorte que leur isolement exige certaines précautions.

En ajoutant NH^3 à un mélange de biiodhydrate d'hydroiodocinchonigine et d'alcool à 50° et agitant avec du chloroforme, j'ai obtenu une base cristallisée qui ne renfermait que 14 88 0/0 de HI au lieu de 30.33 qu'exige la théorie, et cela, bien que le contact avec NH^3 eût été réduit au minimum de temps ; il est vrai que

(1) *D. ch. G.*, t. **24**, p. 2827.
(2) *Mon. f. Ch.*, t. **13**, p. 676.
(3) *Mon. f. Ch.*, t. **21**, p. 535.

NH^3 fut employé en excès. J'ai reconnu qu'il était indispensable d'éviter cet excès.

5 gr. de biiodhydrate de base hydroiodée finement pulvérisé sont mis en suspension dans 80 cc. d'alcool à 90° placés dans une capsule de porcelaine. Après avoir ajouté 2 à 3 gouttes de solution de phénolphtaléine au centième, on fait tomber dans le mélange une solution de NaOH $n/5$ jusqu'à coloration rose que l'on fait disparaître à l'aide de 1 ou 2 gouttes de HCl $n/10$.

On observe les phénomènes déjà signalés à propos du dosage de HI salifiant, c'est-à-dire que les sels d'abord indissous passent peu à peu en solution par suite de la formation d'un monoiodhydrate plus soluble dans l'alcool dilué que le biiodhydrate.

Bientôt apparaît le précipité d'hydroiodobase formé de lamelles minces, allongées, incolores. Ce précipité est essoré, lavé à l'alcool faible, séché à l'air.

Les hydroiodobases dérivées de la cinchonine, de la cinchoniline, de la cinchonigine et do l'apocinchonine ont le même aspect. Elles ne présentent pas de points de fusion nets. Par fusion rapide, en tube de verre, elles se ramollissent plutôt qu'elles ne fondent entre 153° et 156° (corrigé).

Bichlorhydrates des bases hydroiodées.

Les biiodhydrates se prêtent mal aux examens polarimétriques à cause de leur couleur jaune et de leur faible solubilité.

On obtient de meilleurs résultats avec les chlorhydrates et avec les azotates dont les solutions sont incolores et les solubilités plus grandes.

Pour obtenir les chlorhydrates, il suffit de prendre la base hydroiodée humide provenant de 5 gr. de biiodhydrate, obtenue par le procédé ci-dessus indiqué et de la triturer avec un mélange de 3 cc. de HCl et de 7 cc. d'eau. Il y a dissolution partielle puis formation d'un dépôt cristallin qui est essoré, lavé avec un mélange de 1 vol. de HCl et de 2 vol. d'eau puis avec de l'alcool absolu. Ces solvants dissolvent peu de matière. Une seule cristallisation troublée dans l'alcool à 50° suffit à la purification de ces sels.

Tous ces bichlorhydrates ont même aspect ; ce sont de petits prismes jaune pâle, anhydres dont la solubilité, à froid, dans l'eau ou l'alcool à 50° est assez faible.

Bichlorhydrate d'hydroiodocinchonine. — $C^{19}H^{23}IN^2O,2HCl$.

Pouvoir rotatoire. — (1) I. $0^{gr},1500$ de subst. en dissolution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 17°, pour $l = 2$ déc., $a = +3°,78$; d'où $\alpha_D = +189°$.

II. $0^{gr},1760$ de subst. en dissolution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 18°, pour $l = 2$ décim. $a = +4°,44$, d'où $\alpha_D = +189°,2$.

Bichlorhydrate d'hydroiodocinchoniline. — Pouvoir rotatoire. — $0^{gr},1759$ de subst. en dissolution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 19°, pour $l = 2$ décim. $a = +4°,44$; d'où $\alpha_D = +189°,2$.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
HCl	14.58	14.75

Bichlorhydrate d'hydroiodocinchonigine. — Pouvoir rotatoire. — $0^{gr},1760$ de subst. en dissolution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 18°, pour $l = 2$ décim. $a = +4°$, d'où $\alpha_D = +170°,5$.

Analyse. — $0^{gr},3656$ de subst. séchée à 100°, ont fourni $0^{gr},3812$ de sels mixtes d'argent.

Le dosage volumétrique a donné 14.16 0/0 de HCl, correspondant à $0^{gr},2035$ de AgCl. La différence $0^{gr},3812 - 0^{gr},2035 = 0^{gr},1777$ correspond à AgI; d'où HI 0/0 = 26,47.

Résumé.

	Trouvé.	Calculé.
HI	26.47	25.86
HCl	14.16	14.75

Bichlorhydrate d'hydroiodapocinchonine.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
HCl	14.49	14.75

Pouvoir rotatoire. — $0^{gr},1739$ de subst. en dissolution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 21°, pour $l = 2$ décim. $a = +4°$; d'où $\alpha_D = +172°,7$.

Biazotates des bases hydroiodées.

Ces sels se préparent comme les bichlorhydrates correspondants en triturant la base provenant de 5 gr. de biiodhydrate avec un mélange de 2 cc. de NO^3H et de 6 cc. d'eau. Comme dans le cas des bichlorhydrates, il y a formation de précipités cristallins qui sont purifiés comme les bichlorhydrates.

(1) Dans toutes ces déterminations, les sels pulvérisés ont été desséchés dans le vide sur SO^4H^2.

Les trois biazotates que j'ai préparés sont peu solubles, à froid, dans l'eau on l'alcool à 50°, surtout en présence d'un excès de NO^3H. Cette solubi ité est cependant supérieure à celle des bichlorhydrates, surtout à chaud.

Les biazotates d'hydroiodocinchonine et d'hydroiodocinchoniline forment des aiguilles prismatiques; celui d'hydroiodocinchonigine cristallise en aiguilles plus courtes que celles des deux autres sels. Tous ces cristaux sont incolores et anhydres.

Biazotate d'hydroiodocinchonine $C^{19}H^{23}IN^2O,2NO^3H$.

Pouvoir rotatoire. — $0^{gr},1695$ de subst. en dissolution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 20°, pour $l=2$ décim. $a=+3°,83$, d'où $\alpha_D=+169°,1$.

Biazotate d'hydroiodocinchoniline. Analyse. — $0^{gr},3481$ de subst. séchée à 110°, ont donné $0^{gr},1452$ de AgI, d'où HI = 22.72 0/0. Calculé 23.35.

Le titrage indique pour NO^3H : 23.02 0/0 :

Résumé.

	Trouvé.	Calculé.
HI	22.72	23.35
NO^3H	23.02	23.07

Pouvoir rotatoire. — $0^{gr},1700$ de subst. en dissolution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 20°, pour $l=2$ décim. $a=+3°,65$ d'où $\alpha_D=+161°,5$.

Biazotate d'hydroiodocinchonigine. Analyse. — $0^{gr},3096$ de subst. séchée à 110°, ont donné $0^{gr},1366$ de AgI, d'où HI = 24.08 0/0. Le titrage indique pour NO^3H : 22.76 0/0.

Résumé.

	Trouvé.	Calculé.
HI	24.08	23.35
NO^3H	22.76	23.07

Pouvoir rotatoire. — $0^{gr},1700$ de subst. en dissolution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 20°, pour $l=2$ décim. $a=+2°,84$ d'où $\alpha_D=+126°$.

L'examen des pouvoirs rotatoires de ces divers composés conduit à un certain nombre de constatations intéressantes.

On remarquera que : 1° les bichlorhydrates d'hydroiodocinchonine et d'hydroiodocinchoniline ont même pouvoir rotatoire $=+189°,2$; 2° les bichlorhydrates d'hydroiodocinchonigine et d'hydroiodapocinchonine ont des pouvoirs rotatoires très voisins :

$\alpha_D = +170°,5$ pour le premier de ces corps, $+172°,7$ pour le second.

Comme dans le cas des bibromhydrates, nous retrouvons ici les deux paires de composés signalées à propos de ces derniers sels.

Dans le but de faire tomber les doutes qui pourraient s'élever relativement à l'existence de ces deux groupes de bichlorhydrates, nous avons cru bon de rechercher quelques autres preuves permettant d'étayer nos conclusions.

I. Le biiodhydrate correspondant au bichlorhydrate ayant donné $\alpha_D = +189°,2$ fut soumis à une cristallisation dans l'alcool à 50°, en opérant de telle sorte qu'une faible partie seulement du produit se déposât par refroidissement. Cette méthode, que j'ai déjà employée dans d'autres circonstances, s'est montrée efficace pour dissocier les combinaisons moléculaires quand on se trouve en présence de semblables combinaisons.

5gr,50 de biiodhydrate furent dissous, à l'ébullition, dans 250 cc. d'alcool à 50°. Je recueillis 1gr,60 de cristaux n° 1. L'eau mère, distillée dans le vide, fournit 3gr,45 de cristaux n° 2. Avec ces deux sels, je préparai les bichlorhydrates correspondants nos 1 et 2 et j'en déterminai les pouvoirs rotatoires.

Pouvoir rotatoire du bichlorhydrate n° 1. — 0gr,1716 de subst. en dissolution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 17°, pour $l = 2$ déc. $a = +4°,33$; d'où $\alpha_D = +189°,2$.

Ce résultat pouvait me dispenser de déterminer le pouvoir rotatoire du bichlorhydrate n° 2. Je l'ai fait dans un but de contrôle et j'ai trouvé exactement le même nombre $+189°,2$, les conditions expérimentales restant les mêmes.

Le pouvoir rotatoire restant invariable, on peut en conclure que ce bichlorhydrate est bien un composé homogène, ayant une identité propre et ne représente pas une combinaison moléculaire. La même conclusion s'applique au biiodhydrate qui a servi à le préparer.

II. On pouvait supposer que les pouvoirs rotatoires plus faibles des corps formant la seconde paire de bichlorhydrates obtenus avec la cinchonigine et l'apocinchonine se rapportaient à des composés intermédiaires et qu'en prolongeant l'action de HI sur les biiodhydrates correspondants, on obtiendrait des bases hydroiodées dont les bichlorhydrates auraient des pouvoirs rotatoires semblables à ceux de la première paire de ces sels.

Le biiodhydrate d'hydroiodocinchonigine dont le bichlorhydrate avait donné $\alpha_D = +170°,5$ fut soumis, une seconde fois, à l'action

de HI (dens. 1.7) à la température du B.-M. pendant 12 autres heures. Le bichlorhydrate préparé avec la base hydroiodée de ce sel a été analysé et examiné au polarimètre :

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
HCl	14.52	14.75

Pouvoir rotatoire. — 0gr,1772 de subst. en dissolution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 22°, pour $l=2$ décim. $a=+4°$; d'où $\alpha_D=+169°,2$.

La première détermination ayant donné $\alpha_D=+170°,5$, on voit que le nouveau chauffage n'a pas modifié sensiblement le biiodhydrate d'hydroiodocinchonigine qui a servi à préparer ce bichlorhydrate.

III. L'acide HI, en agissant sur la cinchonine ou sur la cinchoniline, ne donne pas seulement naissance à une base hydroiodée dont le bichlorhydrate, signalé plus haut, possède un $\alpha_D=+189°,2$. Des eaux mères hydroalcooliques d'où les biiodhydrates ont cristallisé, il m'a été possible de retirer deux autres biiodhydrates que j'ai transformés en bichlorhydrates correspondants. Je désignerai par *a* le sel correspondant au biiodhydrate retiré des eaux mères hydroalcooliques du biiodhydrate d'hydroiodocinchonine et par *b* le sel obtenu avec la base extraite du biiodhydrate retiré des eaux mères hydroalcooliques du biiodhydrate d'hydroiodocinchoniline.

Analyse du bichlorhydrate a.

	Trouvé.	Calculé.
HCl	14.69	14.75

Pouvoir rotatoire. — 0gr,1746 de subst. en dissolution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 20°, pour $l=2$ décim. $a=+4°$; d'où $\alpha_D=+171°,8$.

Analyse du bichlorhydrate b.

	Trouvé.	Calculé.
HCl	14.74	14.75

Pouvoir rotatoire. — 0gr,1748 de subst. en dissolution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 21°, pour $l=2$ décim. $a=+3°,93$; d'où $\alpha_D=+168°,5$.

Les nombres obtenus dans ces deux expériences : +171°,8 et +168°,5 ne sont pas seulement très voisins ; ils se rapprochent

encore des nombres + 170°,5 et + 172°,7 fournis par les bichlorhydrates de l'hydroiodocinchonigine d'une part et de l'hydroiodapocinchonine d'autre part.

On peut admettre que ces quatre bichlorhydrates sont identiques. Je propose de nommer *hydroiodapocinchonine* la base qu'ils renferment, tandis que la base hydroiodée correspondant à la cinchonine et à la cinchoniline conserverait le nom d'*hydroiodocinchonine*.

Si l'on compare l'action de HI sur la cinchonine et sur la cinchoniline à celle de HBr sur les mêmes bases, on constate, à la fois, une ressemblance et une différence : une ressemblance en ce que, dans les deux cas, il y a production accessoire de cinchonigine et d'apocinchonine. Dans l'action de HBr, ces deux bases se trouvent non modifiées dans les eaux mères bromhydriques de la préparation de l'hydrobromocinchonine tandis que, dans l'action de HI, elles sont transformées en hydroiodapocinchonine.

Ceci tient à ce que l'apocinchonine et la cinchonigine fixent beaucoup plus rapidement HI que HBr et à ce que le produit d'addition ainsi formé résiste à l'action ultérieure de HI. C'est pour la même raison que l'action de HI sur la cinchonigine et sur l'apocinchonine ne donne pas d'hydroiodocinchonine comme HBr, agissant sur les deux mêmes bases, donne de l'hydrobromocinchonine avec seulement une petite quantité d'hydrobromapocinchonine.

La transformation stéréochimique qui, sous l'influence de HBr, fournit la cinchoniline, productrice d'hydrobromocinchonine, ne se produit donc pas avec HI. Il y a simplement fixation de HI sur la cinchonigine ou l'apocinchonine, bases qui ont même arrangement stérique avec des structures différentes (1).

L'examen des pouvoirs rotatoires des biazotates a donné :

Biazotate d'hydroiodocinchonine.....	$\alpha_D = +169°1$
— d'hydroiodocinchoniline.....	161°5
— d'hydroiodocinchonigine....	126°

On voit que le dernier sel possède un pouvoir rotatoire notablement inférieur à celui des deux autres. La division des bases hydroiodées en deux groupes se trouve donc ici encore une fois justifiée.

(1) Voir *C. R.*, t. **166**, p. 255 ; *Soc. chim.* (4), t. **23**, p. 144.

N° 31. — Remarques sur le dosage des carbonates et des bicarbonates alcalins à froid ; analyse du mélange de ces sels. Précisions sur l'emploi du tournesol et de la phtaléine du phénol comme indicateurs ; par **W. MESTREZAT.**

(22.2.1918)

Le dosage alcalimétrique des carbonates et des bicarbonates alcalins par le tournesol ou la phtaléine du phénol n'est pas pratiqué *à froid*, en raison du virage progressif que fournit le tournesol en présence de l'acide carbonique et de l'imprécision apparente du point de saturation que l'on obtient avec la phtaléine dans les mêmes conditions.

Cependant, un dosage fait à basse température peut être intéressant pour des milieux altérables qui ne supportent pas l'action de la chaleur; sans compter que, étant donnée la façon différente de se comporter de la phtaléine et du tournesol vis-à-vis des carbonates et des bicarbonates à la température ordinaire, nous avons là un moyen d'analyse du mélange de ces sels.

A considérer les faits de plus près, les irrégularités que l'on observe sont, en réalité, étroitement liées à la technique employée, et il suffit de modifier légèrement celle-ci pour conserver aux déterminations faites *à froid* toute la rigueur désirable.

Emploi de la phtaléine. — Si l'on verse sans précaution spéciale une liqueur acide dans une solution concentrée de carbonate de soude additionnée de phtaléine, le nombre de centimètres cubes nécessaires au virage est *supérieur* à celui que prévoit la théorie (pour une décoloration au terme *bicarbonate*). Voici, à titre d'exemple, quelques déterminations faites sur une solution étalon $n/5$ de carbonate de soude et avec une liqueur d'acide sulfurique $n/10$:

Centimètres cubes de CO^3Na^2 mis en jeu, en centimètres cubes $n/10$	cc 2,00	cc 5,00	cc 10,00	cc 20,00
Centimètres cubes d'acide sulfurique $n/10$ nécessaires au virage de la phtaléine ..	cc 2,35	cc 5,45	cc 10,60	cc 20,70

Les surcharges obtenues sont loin d'être négligeables ; elles seraient un obstacle à l'emploi de la phtaléine à froid, si l'étude du phénomène ne montrait qu'elles proviennent d'une perte d'acide carbonique en milieu trop concentré et qu'elles *disparaissent*

complètement par une dilution suffisante de la prise d'essai. Le tableau suivant ne laisse aucun doute à cet égard :

Dosages faits à froid sur 2cc,00 de liqueur $n/5$ de CO^3Na^2 :

Volume d'eau bouillie ajoutée à l'essai en centimètres cubes	0	10	20	30	40	80	170
SO^4H^2 $n/10$ nécessaire au virage ...	cc 2,60	cc 2,20	cc 2,12	cc 2,01	cc 2,03	cc 2,00	cc 2,00

Dosages faits à froid sur 10cc,00 de liqueur $n/5$ de CO^3Na^2 :

Volume d'eau bouillie ajoutée à l'essai en centimètres cubes.	0	30	80	160	200	300	—
SO^4H^2 $n/10$ nécessaire au virage ...	cc 11,15	cc 10,35	cc 10,12	cc 10,01	cc 10,00	cc 10,00	—

Ces chiffres montrent que, dans les deux cas envisagés, la correction est parfaite pour une dilution du CO^3Na égale ou supérieure à 0gr,07 0/0.

On peut donc, au point de vue pratique, en tirer la règle suivante : *le tirage à froid des carbonates alcalins, en présence de phtaleine du phénol, se fait avec toute la rigueur habituelle des dosages alcalimétriques, le virage de l'indicateur se produisant au terme bicarbonate, à condition de diluer suffisamment la prise d'essai de carbonate par de l'eau bouillie, de façon à en amener le taux à être inférieur à 0gr,07 0/0* en CO^3Na^2.

Emploi du tournesol. — Comme la phtaléine du phénol, le tournesol permet un dosage de l'alcalinité des carbonates et des bicarbonates alcalins à la température ordinaire.

La présence d'acide carbonique rend le virage progressif ; mais, celui-ci n'en demeure pas moins, par le dispositif suivant, facile à saisir et susceptible de fournir des indications tout aussi précises que celles que l'on obtient à l'ébullition.

On procède comme suit : quand le virage du tournesol (1) com-

(1) Teinture sensibilisée du tournesol : 1 à 2 cc. par prise d'essai.

mence à se produire, on fait, *avant chaque affusion d'acide*, deux parts du liquide en expérience. L'une d'elles seule reçoit l'acide, l'autre sert de témoin. Les deux ou trois dixièmes de centimètres cubes $n/10$ versés n'amènent de modification de coloration (en accentuant celle-ci vers le rouge vif, au détriment du bleu), qu'autant que la saturation de l'alcalinité présente ne *se trouve pas* déjà réalisée. Les deux échantillons en expérience sont comparés sur fond blanc, à la lumière modérée du jour et suivant leur plus grande épaisseur. Dans ces conditions, les moindres différences de coloration apparaissent et sont d'autant plus faciles à saisir que le terme de la réaction est plus voisin.

Si l'acide versé à amené un changement de teinte, l'opération doit être continuée. A cet effet, on verse le contenu de l'un des verres dans l'autre, de façon à homogénéiser l'ensemble, puis on répartit de nouveau la prise d'essai en deux portions, sur lesquelles on procède comme plus haut. Dès qu'une addition d'acide n'amène plus de changement, c'est que la saturation au terme SO^4Na^2 a été réalisée par la précédente affusion. Le volume d'acide qui correspond à cette dernière est le volume cherché.

L'opération ainsi conduite est à peine plus longue qu'un titrage ordinaire ; le terme du virage est des plus facile à saisir et les chiffres fournis ne le cèdent en rien, en précision, à ceux que donne l'ébullition, ainsi qu'il ressort du tableau ci-après :

	Solution de CO^3Na^2 titrée à l'ébullition. Centimètres cubes $n/10$ mis en jeu.	Titrage fait à froid.
Titrage d'une solution.	cc 4,00	cc 4,03
Étalon de CO^3Na^2 par une liqueur d'acide sulfurique $n/10$.	8,00	8,00
	20,00	20,05

Le procédé des *deux verres* permet donc le *titrage à froid, en présence de teinture de tournesol sensibilisée, de l'alcalinité totale des carbonates et des bicarbonates alcalins, avec une précision comparable à celle que donne l'ébullition.*

APPLICATION.

Analyse d'un mélange d'alcalis libres et de carbonates alcalins; — ou de carbonates et de bicarbonates.

Les remarques précédentes relatives à l'emploi de la phtaléine et du tournesol à froid permettent, par deux opérations faites successivement :

1° En présence de phtaléine ; 2° de teinture de tournesol, de déterminer dans un mélange : *a*) *les alcalis libres*; *b*) *les carbonates alcalins*; *c*) *les bicarbonates*, ceux-ci n'existant qu'en l'absence d'alcalis libres.

En désignant, en effet, par : *cc. phtaléine*, le nombre de centimètres cubes $n/10$ lus à la burette dans le titrage en présence de phtaléine ; et par : *cc. tournesol*, celui fourni par le tournesol, les quatre éventualités suivantes sont possibles :

1° (*cc. phtaléine*) = (*cc. tournesol*).

Le milieu ne renferme que des alcalis libres sans carbonates.

2° (*cc. phtaléine*) > (*cc. tournesol*) — (*cc. phtaléine*).

La prise d'essai renferme des alcalis libres et des carbonates alcalins. Les carbonates sont représentés par : 2 [(cc. tournesol) — cc. phtaléine)]. Les alcalis libres sont donnés par différence.

3° (*cc. phtaléine*) = (*cc. tournesol*) — (*cc. phtaléine*).

Le milieu ne renferme que des carbonates alcalins.

4° (*cc. phtaléine*) < (*cc. tournesol*) — (*cc. phtaléine*).

Le liquide renferme des carbonates : 2 (cc. phtaléine), et des bicarbonates fournis par différence.

Dans chacun de ces cas, les correspondances connues pour un centimètre cube de liqueur $n/10$ permettent de calculer le poids respectif d'alcalis, de carbonates et de bicarbonates présents (1).

Cette méthode d'analyse, applicable dans les différents cas où peuvent se rencontrer des mélanges d'alcalis et de carbonates alcalins ou de carbonates et de bicarbonates, a été utilisée avec avantage, après bloquage du chlore, dans l'étude des solutions

(1) 1 cc. $n/10 = 0^{gr},004$ de soude ; — $0^{gr},0053$ de carbonate de soude ; — $0^{gr},0084$ de bicarbonate de soude.

alcalines hypochloritées, employées en chirurgie (1). J'en ai, dans ce cas, vérifié les indications par le contrôle d'une méthode gazométrique qui donne la totalité de l'acide carbonique du mélange (2).

N° 32. — Nouveaux procédés de dosage du cuivre, du zinc, du cadmium, du nickel et du cobalt ; par M. Adolphe CARNOT.

(25.2.1918).

Ces métaux présentent, comme on sait, un caractère commun, très important pour l'analyse. Ils sont, comme on dit par abréviation, solubles dans l'ammoniaque, c'est-à-dire que leurs sels forment, avec les sels ammoniacaux, des sels doubles, qui ne sont pas décomposés par l'ammoniaque. En conséquence, leurs solutions acides n'éprouvent aucune précipitation, lorsqu'on y verse de l'ammoniaque en excès, dont une partie forme des sels doubles de ce genre.

Lorsqu'il n'y a pas de composé ammoniacal, leurs solutions sont précipitées par les carbonates alcalins.

On peut s'étonner que cette réaction ne soit pas utilisée pour leur dosage, qui en serait simplifié; mais l'exclusion de ces réactifs est motivée par une observation importante faite depuis longtemps : c'est que le précipité fourni par eux ne serait pas complet et qu'il serait impur.

On trouve, en effet, consigné dans les ouvrages (3) de deux anciens maîtres en analyse minérale, Henri Rose et E. Rivot, que : 1° la précipitation est incomplète ; car on retrouve dans le liquide une quantité de métal d'autant plus importante que l'excès du carbonate alcalin est plus grand ; 2° le précipité contient une quantité notable d'alcali, que l'on ne peut enlever pratiquement par des lavages, même soignés et prolongés.

Cela parait d'autant plus regrettable que l'on pourrait trouver, dans un mode de précipitation aussi simple et aussi rapide, de sérieux avantages, entre autres celui d'éviter l'emploi de réactifs sulfurés, qui sont une gêne au voisinage de certaines industries.

Pour éviter les deux causes d'erreurs signalées, j'ai pensé qu'il était nécessaire de changer la nature du milieu où se fait la préci-

(1) W. Mestrezat, *C. R.*, 1917, t. **78**, p. 295, et *Journ. de Ph. et de Ch.*, 16 avril, p. 259, 1918.

(2) M. Mestrezat, *Annales de Chimie analytique*, 15 mars 1918. t, 23, p. 45.

(3) Henri Rose, *Chimie analytique*, éd. fr., 1859-1862. — E. Rivot, *Docimasie*, t. 3 et 4, 1864.

pitation, et j'ai profité de l'observation suivante : ayant eu occasion de dissoudre par l'ammoniaque une certaine quantité d'hydrate de zinc, je remarquai que la dissolution était entièrement précipitée par l'addition de carbonate de sodium suivie d'ébullition. Je renouvelai l'essai sur l'hydrate ou l'hydrocarbonate de cuivre et j'obtins encore une précipitation complète. Les résultats furent étendus aux autres métaux du même groupe, notamment au nickel. Je fus ainsi amené à formuler une méthode nouvelle de précipitation applicable à ces divers métaux et je m'en suis servi assez souvent pour pouvoir la recommander, comme fournissant un dosage rapide, sans erreur systématique résultant de perte de matière ou de surcharge, et se prêtant à certaines séparations nouvelles entre quelques-uns des métaux du même groupe.

Voici la marche générale à suivre :

On doit être sûr que la solution, neutre ou acide, ne contient pas de sel ammoniacal ; sinon, il faut commencer par chasser l'ammoniaque, ce qu'on peut faire en évaporant à siccité, calcinant légèrement et redissolvant par quelques gouttes d'acide et un peu d'eau.

La solution est neutralisée à froid par du carbonate de sodium en excès modéré, mais sensible. On s'assure qu'il y a réellement excès de réactif, soit au moyen du papier de tournesol, qui, rougi par la liqueur au début, doit être au contraire, après addition du carbonate, immédiatement ramené au bleu, soit en observant la partie supérieure du liquide, qui, après agitation et repos, doit devenir limpide et n'être aucunement troublée par une addition nouvelle du même réactif.

Un excès de carbonate alcalin est indispensable pour que l'ammoniaque ajoutée ensuite ne trouve plus dans la liqueur de sel métallique, avec lequel il y aurait formation d'un sel double non précipitable.

On verse alors, avec précaution, de l'ammoniaque (ou quelquefois du carbonate d'ammonium) dans la solution encore peu étendue où s'est faite la première précipitation. Le réactif ammoniacal, introduit par petites quantités à la fois, dissout le précipité très facilement s'il s'agit du zinc ou du cuivre, plus lentement pour le nickel et le cobalt s'ils sont en quantité importante. Autant que possible, on ne met d'ammoniaque que la quantité à peu près nécessaire pour la dissolution.

On ajoute de l'eau jusqu'à avoir un volume total de 150 à 200 cc, pour $0^{gr},30$ à $0^{gr},50$ de métal environ. On chauffe à l'ébullition, qu'on maintient assez tranquille pendant toute la durée de la pré-

cipitation. Celle-ci se fait d'autant plus rapidement que l'excès du réactif ammoniacal est moindre ; elle s'achève quelquefois en 5 minutes, surtout avec l'ammoniaque seule ; elle dure davantage avec le carbonate. Elle se prolonge d'autant plus qu'il y a un plus grand excès du réactif ; il arrive souvent alors qu'il se dépose, sur la paroi interne du vase où se fait l'ébullitiou, un enduit adhérent, qu'il est difficile d'enlever autrement que par dissolution.

Lorsque la limpidité et la décoloration de la liqueur indiquent que la précipitation est terminée, on décante sur un filtre pour éviter des pertes accidentelles, et, avant d'aller plus loin, on s'assure, par l'essai au sulfure d'ammonium d'une partie du liquide, qu'il n'y reste aucune trace du métal. On active alors la décantation, en lavant à l'eau pure le dépôt, qu'on recueille directement dans une capsule tarée, afin d'éviter, lors de la calcination, toute réduction et volatilisation au contact d'un filtre carbonisé, s'il s'agit du zinc ou du cadmium. On peut le recevoir sur un filtre, si l'oxyde est irréductible et fixe, comme ceux du cuivre ou du nickel.

La précipitation dans le liquide bouillant peut avoir donné, selon la nature du métal et celle du réactif ammoniacal, soit un oxyde, comme celui de cuivre, soit un hydrate ou un hydrocarbonate, comme ceux de zinc et de nickel, soit un carbonate neutre, comme celui de cadmium, ainsi qu'il sera dit plus loin.

La calcination à l'air de ces composés fournit, en général, des oxydes de composition constante et bien connue, qu'il suffit de peser pour avoir le dosage certain ; mais quelquefois il peut être préférable de les soumettre à la réduction par l'hydrogène au rouge, afin de peser le métal lui-même à l'état de pureté.

S'il y a un enduit adhérent au vase, on le dissout par un peu d'acide azotique dilué et chaud, qu'on reçoit dans une capsule tarée ; on ajoute une ou deux gouttes d'acide sulfurique, on évapore à siccité et l'on calcine pour peser le sulfate neutre. Dans le cas où il n'y aurait dans le filtre qu'un très petit précipité, on le traiterait de la même façon et l'on réunirait les deux liquides, pour les évaporer ensemble et avoir, en une seule pesée tout le métal à l'état de sulfate ; le poids de ce sel, très supérieur à celui de l'oxyde métallique correspondant, a l'avantage de fournir un dosage plus précis.

Je dois maintenant indiquer, pour chacun des métaux du groupe, la nature et les caractères des précipités obtenus par l'application du procédé qui vient d'être décrit.

1° *Cuivre.* — Le carbonate de sodium, en décomposant les

solutions cuivriques exemptes de sels ammoniacaux, donne, à froid, un précipité d'un bleu vert, qui est un hydrocarbonate ou carbonate basique, de composition variable. L'ébullition le transforme en un oxyde cuivrique d'un noir brun, renfermant toujours quelques centièmes d'alcali; la liqueur, filtrée après la précipitation à froid ou à chaud, contient plus ou moins de cuivre et se colore en noir par le sulfure d'ammonium.

L'hydrocarbonate formé à froid se dissout très aisément dans le liquide qui l'entoure, additionné avec précaution d'ammoniaque ou de carbonate d'ammonium. Les liqueurs sont bien limpides et de teintes bleues différentes; chauffées à l'ébullition, elles produisent rapidement des précipités noirs, d'aspect cristallin ou pailleté, d'oxyde cuivrique pur; les dépôts obtenus sont noirs, sans la teinte brune qui accuse la présence d'alcali (1); la solution devenue incolore, décantée ou filtrée, n'est ni troublée, ni colorée par l'addition de sulfure d'ammonium. Le dosage du cuivre peut se faire, après simple calcination, à l'état CuO; s'il y a quelque peu d'enduit brunâtre dans la fiole, on fait le dosage en $CuSO^4$.

2° *Zinc.* — Le précipité formé dans une solution de zinc, exempte de tout sel ammoniacal, est un hydrocarbonate blanc, gélatineux; il faut s'assurer que la solution est devenue basique, avant d'y introduire le réactif ammoniacal en léger excès. Il y a dissolution facile à froid, soit par l'ammoniaque, soit par le carbonate d'ammonium.

Avec le premier de ces réactifs il se produit, par une ébullition courte ou prolongée selon que l'excès de réactif est petit ou grand, un précipité blanc, très gélatineux, d'hydrate de zinc, qui, retenu sur un filtre, se contracte en petites masses dures, translucides.

Le carbonate d'ammonium, introduit dans la liqueur en présence d'un excès de carbonate de sodium, donne, par ébullition, du carbonate seul ou mêlé d'hydrate, constituant une poudre blanche plus facile que l'hydrate à retenir sur filtre et à détacher après dessiccation.

On fait le dosage du zinc en brûlant le filtre à part, après l'avoir imprégné d'azotate d'ammonium. On pèse ZnO. S'il n'y a qu'un très petit dépôt sur le filtre, ou s'il s'est formé un enduit blanc dans la fiole, on les dissout ensemble pour les convertir en $ZnSO^4$.

On peut constater que le liquide filtré, après ébullition avec de l'ammoniaque ou avec du carbonate d'ammonium, ne donne par le sulfure d'ammonium aucun trouble blanc, ni aucun précipité,

(1) Rivot, *Traité de Docimasie*, t. 4, p. 20-24.

même du jour au lendemain ; la précipitation du zinc est donc bien totale.

3° *Cadmium.* — Le carbonate alcalin précipite à froid le cadmium, non pas à l'état de carbonate basique, comme les autres métaux du même groupe, mais à celui de carbonate neutre, formant un précipité blanc, grenu. Ce carbonate est beaucoup moins soluble dans l'ammoniaque diluée que le précipité zincique; en outre, il n'est pas soluble dans le carbonate d'ammonium, lorsque celui-ci ne contient pas d'ammoniaque libre. Dans un mélange des deux réactifs plus ou moins dilués, il se dissout notablement à froid; mais l'ébullition en présence d'un excès de carbonate de sodium le précipite entièrement à l'état de carbonate.

Il peut être pesé à l'état de carbonate neutre blanc $CdCO^3$ après dessiccation sur filtre ; mais il est, en général, préférable de le séparer du filtre, qu'on brûle à part avec les précautions employées pour le dosage du zinc et de le calciner au rouge sombre pour le peser à l'état d'oxyde brun CdO. Le dosage se ferait à l'état de sulfate $CdSO^4$, s'il y avait un enduit blanc dans la fiole ou si la quantité de métal était trop petite pour un bon dosage à l'état de CdO.

4° *Nickel.* — La précipitation par le carbonate de sodium produit un carbonate basique ou hydrocarbonate de nickel d'un blanc verdâtre, assez gélatineux et incomplet; le liquide filtré se colore en noir ou en brun par l'addition de sulfure d'ammonium. L'hydrocarbonate se dissout dans l'ammoniaque ou dans le carbonate d'ammonium dilué, en formant des solutions bleues de teintes un peu différentes, plus claires que les solutions cuivriques correspondantes.

Ces solutions, chauffées à 100° en présence d'un peu de carbonate de sodium, fournissent un précipité complet, qui est un hydrocarbonate, s'il y a excès de carbonate, et un hydrate nickeleux, d'un vert pomme plus franc, si l'ébullition se fait en présence d'ammoniaque libre. Ce précipité est très gélatineux et s'attache facilement aux parois de la fiole. Séché sur filtre, il se contracte beaucoup et forme des masses dures d'un vert clair. La précipitation est complète, car le sulfure d'ammonium ne produit ni trouble, ni coloration dans la liqueur filtrée.

Le précipité, pulvérisé avec les précautions nécessaires et chauffé au rouge sombre, devient noirâtre; sa composition est alors comprise entre Ni^3O^4 et NiO. Chauffé au rouge très vif, il arrive à NiO en reprenant sa couleur verte. Le dosage peut être

fait à cet état ou à l'état de métal Ni, après réduction au rouge dans un courant d'hydrogène pur et sec.

L'adhérence du précipité hydraté à la paroi du verre peut constituer une difficulté; il en est de même de la dureté qu'il prend par dessiccation; on les évite pour le dosage en dissolvant le dépôt lavé et encore humide par un peu d'acide sulfurique dilué et faisant la pesée à l'état de sulfate.

5° *Cobalt.* — La précipitation par le carbonate alcalin produit, à froid, un hydrocarbonate rose qui, lorsqu'on chauffe le liquide, passe au bleu vif et ensuite au violacé; la précipitation est incomplète, de même que pour le nickel, et le liquide filtré se colore en noir par l'addition d'un sulfure.

L'hydrocarbonate rose se dissout dans l'ammoniaque en formant une solution rouge qui se modifie peu à peu par oxydation à l'air. Dissous dans le carbonate d'ammonium, il donne une solution plus claire, inaltérée au contact de l'air.

Chauffées à l'ébullition en présence du carbonate alcalin en léger excès, les deux solutions ammoniacales donnent des précipités d'un gris noir un peu violacé, contenant tout le métal et passant au noir par dessiccation et calcination. La composition des oxydes calcinés est alors voisine de Co^3O^4; ils sont ramenés à l'état métallique par calcination au rouge dans l'hydrogène.

Lorsque le *nickel* et le *cobalt* se trouvent ensemble dans une solution acide sans sel ammoniacal, ils sont précipités à froid par le carbonate alcalin et se redissolvent un peu difficilement dans l'ammoniaque ou le carbonate en faible excès. L'ébullition détermine un précipité, qui est d'un vert foncé, si la proportion de cobalt est petite, et d'un gris violacé de plus en plus sombre, à mesure qu'elle est plus grande par rapport au nickel. Le liquide filtré n'est pas coloré par le sulfure d'ammonium; la précipitation des deux métaux est donc complète. Le dépôt, reçu sur filtre, séché et calciné, ne fournit cependant pas un dosage satisfaisant, parce que les deux métaux n'arrivent pas au même degré d'oxydation. Mais le dosage peut être fait après leur réduction simultanée dans l'hydrogène au rouge; la pesée fait connaître alors la somme des poids des deux métaux. Dès lors, il suffit de faire le dosage de l'un des deux; on choisit, en général, de préférence, celui qu'on sait être en plus petite proportion.

En résumé, la nouvelle méthode de précipitation consiste en deux opérations, qui se succèdent dans un même vase; on emploie d'abord le carbonate de sodium à froid, en excès assez faible, mais certain; puis on redissout le précipité par l'ammo-

niaque en petit excès (plus rarement par le carbonate d'ammonium) et l'on chauffe à l'ébullition de manière à obtenir la précipitation totale, on filtre et on lave à l'eau distillée, chaude ou froide.

Le précipité est un oxyde, un hydrate, un hydrocarbonate (ou, par exception, un carbonate neutre). La calcination le convertit facilement en un oxyde anhydre ou, par réduction, en un métal pur. On peut aussi, surtout lorsqu'il y a peu de matière, le transformer en un sulfate neutre.

J'ajoute que l'état chimique des métaux, dans les précipités obtenus, peut offrir de nouveaux moyens de séparation entre eux; je me propose de le montrer dans le mémoire suivant.

N° 33. — Séparations nouvelles entre les cinq métaux du groupe soluble dans l'ammoniaque; par M. Adolphe CARNOT.

(25.2.1918).

Dans le précédent mémoire, j'ai exposé une méthode nouvelle de dosage applicable aux cinq métaux qui forment des sels doubles ammoniacaux non précipitables par l'ammoniaque : le cuivre, le zinc, le cadmium, le nickel et le cobalt. Une précipitation en deux temps, par le carbonate de sodium à froid, et ensuite par l'ammoniaque ou le carbonate d'ammonium à chaud, fournit des composés de natures diverses, mais tous oxydés : oxyde anhydre, hydrates, hydrocarbonates et carbonate neutre. Ces composés se prêtent à des procédés nouveaux de séparation, qui peuvent être utiles dans des circonstances données. Je me propose d'en présenter ici quelques exemples, choisis de préférence parmi ceux qui intéressent l'industrie.

1° *Séparation du cuivre et du zinc.* — Dans l'analyse des *laitons*, après dissolution de l'alliage et élimination, s'il y a lieu, d'impuretés telles que plomb, étain, fer et sels ammoniacaux, les deux éléments principaux, cuivre et zinc, sont, après la double précipitation à froid et à chaud, à l'état de mélange d'oxyde cuivrique noir et d'hydrate de zinc. La calcination les amène à l'état d'oxydes anhydres : $CuO + ZnO$. Soumis à un courant d'hydrogène assez rapide, au rouge vif, dans le fond d'un petit creuset de Rose, pendant une demi-heure à trois quarts d'heure, le mélange d'oxydes ne laisse qu'une poudre ronge de cuivre métallique. Le zinc réduit a été complètement entraîné par le courant gazeux. On pèse Cu ; on calcule CuO et, par différence on a ZnO, qui permet de calculer Zn.

2° *Cuivre, zinc et nickel.* — Divers alliages fort employés aujourd'hui sous les noms de *maillechort*, *argentan*, etc., contiennent à la fois les trois métaux en des proportions variées. Pour leur détermination, on peut opérer à peu près comme dans le premier exemple.

La solution sulfurique ou chlorhydrique étant préparée, modérément acide et convenablement étendue, on commence par éliminer le cuivre en versant peu à peu de l'hyposulfite de sodium dans la liqueur chauffée à l'ébullition, jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus de précipité noir; on filtre, on calcine dans l'hydrogène et l'on pèse Cu^2S. La solution donne, par la double précipitation, un mélange d'hydrocarbonates de nickel et de zinc. Une calcination énergique à l'air donne $NiO + ZnO$. Après réduction dans le courant d'hydrogène au rouge vif, il ne reste à peser que le nickel métallique en poudre grise. Son poids sert à calculer NiO et, par différence, ZnO.

3° *Séparation au zinc et du cadmium*, — Il peut se présenter des cas où les deux métaux soient en proportions comparables. Mais, le plus souvent, l'un des deux est très prédominant et l'autre en quantité minime ; c'est alors ce dernier qu'il importera de déterminer d'une manière exacte. Par exemple, dans un *minerai* ou dans un *lingot de zinc*, on pourra avoir à chercher quelques millièmes de cadmium; au contraire, dans des *bâtons de cadmium*, préparés pour le commerce à la suite d'un traitement spécial de minerais exceptionnellement cadmifères, on se proposera de savoir quelle est la proportion de zinc restée avec le métal dominant.

Dans le premier cas, on opérera sur $0^{gr},5$ au plus de matière ; dans les deux derniers cas, on sera souvent obligé de mettre en œuvre au moins 2 gr. de métal, ce qui a pour effet de rendre les lavages plus difficiles. Je ne m'arrêterai pas à ces détails, malgré leur importance pratique.

On dissout par de l'acide azotique la quantité de matière jugée utile pour l'analyse ; on évapore presque à siccité et l'on reprend par de l'acide dilué, on étend de 150 à 200 cc. d'eau et l'on neutralise par le carbonate de sodium, en s'assurant que la liqueur présente une réaction nettement alcaline. On reprend alors par du sesquicarbonate d'ammonium, qui suffit pour dissoudre l'hydrocarbonate de zinc, si ce métal est en grand excès sur le cadmium (ce que l'on sait d'avance d'après la nature de la matière à traiter). S'il y a, au contraire, grand excès de carbonate de cadmium, il peut être nécessaire d'ajouter un peu d'ammoniaque libre, et il

faut alors chauffer doucement, mais pendant assez longtemps pour faire disparaître toute odeur d'ammoniaque.

On laisse déposer le carbonate de cadmium et, comme il peut retenir un peu d'hydrocarbonate de zinc en même temps que de la dissolution de zinc, on décante le liquide et l'on répète deux ou trois fois l'opération, en chauffant chaque fois doucement et agitant fréquemment. On fait passer les liquides de décantation sur un filtre et l'on s'assure, par quelques bulles d'hydrogène sulfuré dans des portions du liquide filtré, qu'elles ne contiennent pas de cadmium, mais uniquement du zinc, donnant un précipité bien blanc; on constate en outre que la proportion de zinc disparaît peu à peu.

En réunissant tous les liquides décantés et filtrés, on se trouve dans les conditions les plus favorables pour la précipitation du zinc en liqueur neutre, préconisée par J. Meunier (1), et l'on peut obtenir, par un courant lent de H^2S dans la liqueur chaude, une précipitation totale du zinc. Quant au cadmium, il suffit de retenir sur filtre taré le carbonate neutre et de le laver, sécher et peser. On a ainsi le poids de $CdCO^3$ ou, après calcination au rouge, celui de CdO.

Je dois rappeler que Hutchinson (2) a recommandé un procédé analogue à celui que je viens d'exposer, pour la séparation spéciale du cadmium et du zinc.

4° *Séparation du cuivre, du cadmium, du zinc, du cobalt et du nickel.* — Si tous ou presque tous les métaux du groupe se trouvent réunis dans un minerai ou dans un alliage, on peut utiliser une méthode dont j'ai depuis longtemps (3) fait connaître les traits principaux consistant dans la *précipitation successive des divers sulfures métalliques dans des milieux progressivement modifiés.* Je crois utile de la rappeler ici en quelques lignes.

La solution sulfurique ou chlorhydrique très nettement acide des métaux (Cu, Cd, Zn, Co, Ni) est portée à l'ébullition et additionnée en plusieurs fois d'hyposulfite de sodium, selon les indications précises données par Flajolot (4). Le *cuivre* seul est précipité et il l'est d'une façon complète à l'état de Cu^2S, mêlé de soufre.

Le précipité ayant été recueilli sur filtre, la solution acide est

(1) *C. R.*, 1897, t. **124**, p. 1151.

(2) *Chem. News*, t. **41**, p. 28, et *Bull. Soc. chim.*, 1881, t. **35**, p. 647.

(3) *C. R.*, 1886, t. **102**, p. 621 et 676.

(4) *Ann. de Phys. et de Chim.*, 1853, t. 3, p. 460, et *Ann. des Mines*, 1853, p. 641.

presque entièrement neutralisée par l'ammoniaque, puis additionnée d'oxalate de potassium ou d'ammonium en quantité suffisante pour former des sels doubles solubles avec tous les métaux restants, c'est-à-dire à peu près égale à 10 fois le poids de l'ensemble de ces métaux. On fait alors passer un courant de gaz sulfhydrique dans la liqueur chaude et très faiblement oxalique, où l'on voit bientôt se former un précipité blanc de sulfure de *zinc* hydraté.

Le précipité blanc de sulfure de *zinc*, lorsqu'il a été produit dans la liqueur oxalique très faiblement acide et chaude, est grenu et dense, facile à recueillir et à filtrer, sans altération sensible à l'air, grâce à son état condensé et à la rapidité qui en résulte pour le lavage. Il se prête donc beaucoup mieux au dosage que celui qui a été produit en liqueur acétique.

S'il arrive que le précipité soit coloré en jaune par du sulfure de *cadmium* mêlé au sulfure de zinc, on fera la transformation des sulfures en sulfates et ensuite la séparation des deux métaux par le procédé exposé ci-dessus (3°).

La solution oxalique chargée d'hydrogène sulfuré contient la totalité du *cobalt* et du *nickel*.

En y versant un peu d'ammoniaque et du sulfhydrate en excès, on précipiterait tout le cobalt et une partie plus ou moins important du nickel à l'état de sulfures insolubles ; mais il resterait un peu de ce dernier métal dissous à l'état de sulfosel, formant, avec les sulfures en suspension, un liquide noir et trouble, très lent à s'éclaircir et laissant, après un ou plusieurs jours de repos, une liqueur brune, mais limpide. D'après sa teinte, on ne pourrait guère que constater qualitativement la présence du nickel, sans en fixer la proportion.

Il est, au contraire, possible de précipiter complètement les deux métaux à l'état de sulfures insolubles par un procédé beaucoup plus commode qu'aucun de ceux indiqués jusqu'ici, au moyen du *monosulfure de sodium*.

J'ai observé, en effet, que la précipitation est totale, si, dans une liqueur oxalique, comme celle à laquelle nous sommes arrivés, rendu très faiblement basique au tournesol par l'ammoniaque et chauffée vers 100°, on verse une suffisante quantité de monosulfure de sodium. Portant alors à l'ébullition pendant 10 à 15 minutes, on voit se déposer un précipité noir sous un liquide complètement incolore.

On filtre à chaud et on lave rapidement à l'eau chaude, le précipité peu altérable à l'air ; on peut constater que le liquide n'est

nullement troublé, à chaud ou à froid, ni coloré en brun par une addition de sulfhydrate. La précipitation est donc bien complète.

Les deux sulfures réunis se prêtent parfaitement, soit à un dosage total ($CoS + NiS$) après calcination en double creuset à température élevée, soit à une séparation proprement dite suivie de dosages isolés du cobalt et du nickel, faits en utilisant les méthodes précises qui sont aujourd'hui connues.

N° 34. — Sur le dosage de l'acide azotique dans le sous-nitrate de bismuth; par M. E. LUCE.

(22.4.1918)

On dose habituellement l'acide azotique dans le sous-nitrate de bismuth, en traitant celui-ci par une liqueur alcaline titrée, à l'ébullition. L'oxyde de bismuth est précipité, tandis que l'acide azotique passe à l'état de sel soluble. En dosant dans la liqueur filtrée l'excès d'alcali, on déduit la teneur en acide nitrique du sous-nitrate de bismuth.

Or, nous avons observé souvent que cette méthode est inexacte par défaut. Si, après avoir transformé l'acide azotique trouvé par cette méthode en anhydride azotique N^2O^5, selon la remarque de M. François (1), on effectue la somme des éléments dosés et rapportés à 100, $H^2O + Bi^2O^3 + N^2O^5$, on constate des déficits, parfois notables.

Nous avons tout d'abord pensé qu'en augmentant la durée d'ébullition, la réaction serait plus complète. Or, en prolongeant l'ébullition, nous avons trouvé sensiblement les mêmes résultats.

Mais, la méthode par alcalimétrie n'a pas seulement le grave inconvénient d'être inconstante et douteuse ; elle présente également le défaut de s'appliquer à n'importe quel sel de bismuth. Aussi, avons-nous tenté de doser l'acide azotique dans le sous-nitrate de bismuth par l'une des méthodes spécifiques à cet acide.

Parmi celles-ci, nous avons choisi le procédé de M. Debourdeaux (2), dont le principe est le suivant :

En présence des sels de manganèse, l'acide azotique peut transformer quantitativement l'acide oxalique en acide carbonique et eau en se réduisant en protoxyde d'azote suivant l'équation :

$$(1)\quad 4C^2O^4H^2, 2H^2O + 2NO^3K + SO^4H^2 = 13H^2O + SO^4K^2 + 8CO^2 + N^2O$$

(1) M. François, *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), 1912, t. 6, p. 536.
(2) Debourdeaux, *Thèse Doct. univ.*, Paris, 1903.

Un titrage de l'acide oxalique au permanganate de potassium, avant et après la réaction, permet de déduire facilement l'acide azotique, d'après cette équation.

Cette méthode est donc particulièrement simple puisqu'on évite certaines difficultés d'exécution des autres procédés.

Nous avons tout d'abord opéré, selon les indications de M. Debourdeaux, en introduisant dans un ballon, relié à un réfrigérant ascendant, 0gr,50 de sous-nitrate de bismuth et 50 cc. de la liqueur oxalique titrée de composition suivante : acide oxalique crist. 20 gr. ; sulfate de manganèse, 25 gr. ; acide sulfurique concentré, 60 cc. ; eau distillée, QS pour 500 cc., puis chauffant au bain-marie. Au bout de 20 minutes de chauffe, la réaction a commencé avec dégagement gazeux et — fait important à noter — *production de vapeurs nitreuses*. Cette observation prouve que l'acide azotique, dans le cas présent, a été réduit avec formation de bioxyde d'azote. Par suite, le processus de la réaction n'est certainement pas donné par l'équation ci-dessus. D'ailleurs, en déduisant, au moyen de celle-ci, l'acide azotique de l'acide oxalique décomposé, on obtient des résultats manifestement erronés.

M. Debourdeaux avait observé également la production de vapeurs nitreuses, en présence des sels de vanadium, et représente, dans ce cas, la réduction de l'acide azotique par l'acide oxalique selon l'équation :

$$3C^2O^4H^2, 2H^2O + 2NO^3K + SO^4H^2 = 10H^2O + SO^4K^2 + 6CO^2 + 2NO$$

Il résulte, de nos nombreux essais et des résultats obtenus qu'en la présence simultanée des sels de bismuth et de manganèse, la réaction est entièrement différente. L'acide azotique réagit sur l'acide oxalique de telle sorte que trois molécules de celui-ci sont oxydées par une molécule d'acide nitrique. Or, une seule équation nous paraît susceptible de représenter la réaction dans ce cas :

$$\begin{aligned} &6.C^2O^4H^2, 2H^2O + 2NO^3, BiO + SO^4H^2 \\ &= 2NO + 3CO + 9CO^2 + 19H^2O + SO^4, 2BiO \end{aligned}$$

Afin de vérifier la valeur du procédé et l'exactitude de la réaction, nous avons tenté de rechercher l'oxyde de carbone au moyen de l'anhydride iodique, et doser une quantité connue d'acide nitrique, en présence d'oxyde de bismuth.

Recherche de l'oxyde de carbone. — Nous avons effectué cette recherche au moyen de l'anhydride iodique, préparé en chauffant à 160° de l'acide iodique pur. Comme les oxydes de l'azote agissent

sur ce composé en libérant de l'iode, nous avons fait passer les gaz produits dans la réaction sur du cuivre chauffé au rouge.

A la suite du réfrigérant ascendant, relié au ballon, contenant le sous-nitrate de bismuth, la liqueur oxalique et le sulfate de manganèse, nous avons disposé :

Un tube, chauffé au rouge, contenant du cuivre récemment réduit par un courant d'hydrogène ;

Un laveur contenant une solution concentrée de sulfate ferreux;

Un tube de Liebig à potasse ;

Un tube en U à ponce sulfurique ;

Un tube en U contenant de l'acide iodique récemment déshydraté, et plongé dans un bain d'huile chauffé à 130° ;

Un tube à boules contenant une solution d'iodure de potassium.

L'opération fut alors conduite comme dans l'expérience précédente. Nous avons bien observé de l'iode mis en liberté, mais la coloration obtenue a été très faible et ne correspondait qu'à des traces d'oxyde de carbone.

Est-ce à dire que l'équation proposée n'est pas exacte? Il nous paraît facile d'expliquer cette très faible réduction de l'anhydride iodique. En effet, l'oxyde de carbone produit dans la réaction est, sans doute, transformé en grande partie en acide carbonique en présence des oxydes supérieurs de l'azote, bioxyde, peroxyde d'azote, qui se dégagent simultanément. Il y aurait une action identique à celle qui se produit dans les chambres de plomb avec l'acide sulfureux oxydé en acide sulfurique.

Quoi qu'il en soit, en nous basant sur la réaction :

$$\begin{aligned} &6C^2O^4H^2,2H^2O + 2NO^3,BiO + SO^4H^2 \\ &= 2NO + 3CO + 9CO^2 + 19H^2O + SO^4,2BiO \end{aligned}$$

et, en opérant comme nous l'indiquons plus loin, nous avons retrouvé exactement des quantités connues d'acide azotique.

Titrage d'une quantité déterminée d'acide nitrique.

Le sous-nitrate de bismuth et l'azotate neutre de bismuth cristallisé ne pouvaient servir de point de départ : l'un n'offre pas une composition chimique strictement définie, l'autre contient toujours un excès d'acide azotique. Aussi, pour partir d'une teneur bien déterminée d'acide azotique, avons-nous préparé des sous-nitrates de bismuth synthétiques. A cet effet, nous avons mis en contact des quantités d'oxyde de bismuth et d'acide azotique pur, dilué, préalablement titré par la soude normale, dans un rapport voisin

de celui qui offrent ces éléments dans un bon sous-nitrate de bismuth. Les premières analyses de sels mélangés par l'acide oxalique ont confirmé les résultats, déjà obtenus. Toutefois, les quantités trouvées d'acide azotique étaient légèrement supérieures à la théorie.

L'erreur par excès provenait :

1° De la production de bioxyde d'azote se transformant en vapeurs d'hypoazotide, capables de redonner de l'acide azotique ;

2° De plus, nous avons observé que l'oxyde de bismuth, même en l'absence d'azotique, exerçait une légère action catalytique, en décomposant une petite quantité d'acide oxalique.

Nous avons remédié à ces deux causes d'erreur :

Premièrement, en opérant dans une atmosphère d'acide carbonique ;

Deuxièmement, en diminuant la proportion de sulfate de manganèse, 1 gr. au lieu de $2^{gr},50$ par 50 cc. de liqueur oxalique.

Nous avons alors obtenu des résultats exacts :

Dans un ballon, nous avons introduit successivement :

Oxyde de bismuth anhydre.....	$0^{gr},4046$
1 cc. d'une solution d'acide azotique contenant	$0^{gr},1159$ de NO^3H
Sulfate de manganèse.....	1 gr.
Liqueur oxalique titrée (acide oxalique crist., 20 gr.; SO^4H^2 conc., 60 cc.; H^2O, q. s. pour 500 cc.).....	50 cc.

Après avoir relié le ballon d'une part à un appareil producteur de gaz carbonique, d'autre part, à un réfrigérant ascendant, disposé obliquement, on a fait passer lentement le courant d'acide carbonique, et l'on a chauffé au bain-marie, porté progressivement à l'ébullition. Au bout de 30 minutes, la réaction a commencé, et a duré environ une heure et demie. On a arrêté l'opération, et, après refroidissement complet, on a filtré la liqueur dans un ballon jaugé de 100 cc., on a lavé le filtre, complété le volume à 100 cc., et agité. 50 cc. de cette liqueur, correspondant à 25 cc. de la prise d'essai initiale de la solution oxalique, ont été prélevés pour y doser l'excès d'acide oxalique, avec une solution de permanganate de potassium à 20 gr. par litre, titrant $0^{gr},03941$ d'acide oxalique, $C^2O^4H^2,2H^2O$ par cc. :

MnO^4K consommé par 25 cc. de liqueur oxalique.	Avant l'opération.....	25,6 cc
	Après l'opération.....	16,7

d'où acide oxalique décomposé :

$$(25^{cc},6 - 16^{cc},7) \times 2 \times 0^{gr},03941 = 0^{gr},70149$$

correspondant d'après l'équation proposée à :

$$\text{Acide azotique} \ldots \quad \frac{0^{gr},70149 \times 63}{378} = \frac{0^{gr},70149 \times 4}{6} = 0^{gr},1169$$

Dans une autre opération, nous avons mis en œuvre :

Oxyde de bismuth	0gr,38
Oxyde azotique dilué.....	0,1285 de NO^3H

Nous avons retrouvé $0^{gr},1261$ d'acide azotique.

On voit que ces résultats sont très satisfaisants. De même plusieurs analyses de différents sous-nitrates de bismuth, effectuées par cette méthode, nous ont donné des résultats très exacts. Toutefois, il est utile de prendre les précautions suivantes :

1° Prendre une prise d'essai voisine de $0^{gr},500$;

2° Opérer dans un courant lent de gaz carbonique en évitant de plonger le tube abducteur dans le liquide afin d'éviter des pertes d'acide azotique par entraînement ;

3° Diminuer la proportion de sulfate de manganèse, indiquée par M. Debourdeaux, 1 gr. au lieu de $2^{gr},50$ pour 50 cc. de liqueur oxalique, et l'introduire séparément au moment même de l'opéraiion ;

4° Laisser complètement refroidir après la réaction, et filtrer pour éliminer complètement le sulfate basique de bismuth formé, légèrement soluble en solution sulfurique chaude, et dont la présence gêne la netteté du virage.

Technique du dosage.

Liqueurs nécessaires : 1° *Solution titrée de permanganate de potassium à 20 gr. par litre* (Liqueur A). — Le titrage de cette solution s'effectue rapidement et très exactement en utilisant, comme G. Bertrand l'a préconisé, l'oxalate d'ammoniaque, sel très pur qui n'est ni efflorescent, ni hygroscopique. On en pèse un poids *p* de 1 gr. qu'on introduit dans une fiole conique avec 100 cc. d'eau et 4 ou 5 cc. d'acide sulfurique concentré, on chauffe vers 60-80° et l'on verse la solution de permanganate jusqu'à coloration rose. Soit *n* le nombre de cc. versés. L'ammoniaque du sel n'intervenant pas, 1 molécule d'oxalate d'ammonium cristallisé ($C^2O^4H^2,2NH^3 + H^2O = 142$) équivaut à 1 molécule d'acide oxa-

lique cristallisé ($C^2O^4H^2,2H^2O = 126$). Donc 1 cc. de la solution de permanganate de potassium titrera en acide oxalique :

$$\frac{p \times 126}{n \cdot 142} = \frac{p}{n} \cdot 0,8873$$

On note avec soin le titre a ainsi trouvé.

2° *Solution titrée d'acide oxalique* (Liqueur B). — On dissout 20 gr. d'acide oxalique cristallisé dans le mélange ; eau = 300 cc. et SO^4H^2 concentré = 60 cc. Après refroidissement, on complète le volume à 500 cc.

Au moyen de la solution de permanganate de potassium, on effectue le titrage avec 25 cc. de cette solution.

Soit n le nombre de cc. de permanganate de potassium consommé de titre a.

Dosage. — 1° Dans un matras de 300 cc. environ et d'ouverture assez large, on introduit successivement :

Sous-nitrate de bismuth	0gr,50
Sulfate de manganèse.....	1gr,00
Liqueur B.....	50 cc.

Au moyen d'un bouchon à deux trous, on relie le ballon, d'une part à un appareil producteur d'acide carbonique avec laveur, le tube à dégagement arrivant à 1 cc. au-dessus du liquide, d'autre part, à un réfrigérant ascendant disposé obliquement au moyen d'une allonge coudée ;

2° L'appareil étant ainsi disposé, on fait passer le courant de gaz carbonique, à raison d'une bulle par seconde, et l'on chauffe au bain-marie, dont un élève progressivement la température.

Au bout d'une demi-heure, celle-ci atteignant 90-95°, la réaction commence et dure environ 1 h. 1/2. Quand tout dégagement gazeux a cessé, on laisse refroidir, on transvase le tout dans un ballon jaugé de 100 cc., on ajoute les eaux de lavage et l'on complète le volume à 100 cc. ;

3° La liqueur, rendue homogène par agitation est filtrée, puis titrée à nouveau par le permanganate de potassium, en en prélevant 50 cc. à l'aide d'une pipette correspondant à 25 cc. de la liqueur oxalique initiale. Soit n' le nombre de cc. de la solution de permanganate consommée.

Avec ces données, on obtient facilement :

Acide oxalique décomposé ..... $(n - n')a \times 2$

En remarquant, d'après l'équation :

$$6.C^2O^4H^2,2H^2O + 2NO^3,BiO + SO^4H^2$$
$$= 2NO + 3CO + 9CO^2 + 19H^2O + SO^4,2BiO$$

que les poids moléculaires d'une molécule d'acide azotique et de trois molécules d'acide oxalique cristallisé sont dans le rapport de $\frac{63}{126 \times 3} = \frac{1}{6}$, on déduit facilement :

$$NO^3H = (n - n') \times a \times 2 \times \frac{1}{6} \text{ pour la prise d'essai}$$

$$\text{et pour 100 gr., } NO^3H = \frac{(n - n')\, a \times 200}{3}$$

Si l'on veut exprimer le résultat en anhydride azotique, il suffit de multiplier la quantité d'acide azotique trouvé par le rapport $\frac{6}{7}$.

Cette méthode, appliquée au dosage de l'acide azotique dans le sous-nitrate de bismuth a, sans doute, l'inconvénient d'exiger un appareil à acide carbonique. Mais elle offre l'avantage d'un mode opératoire très simple n'exigeant aucune surveillance, et elle nécessite seulement deux liqueurs rapidement titrées.

Le tableau ci-dessous montre d'ailleurs son exactitude.

En dosant ainsi l'acide azotique dans divers sous-nitrates de bismuth reconnus purs, la somme des éléments dosés $H^2O + Bi^2O^3 + N^2O^5$ est sensiblement voisin de 100 en rapportant à 100 parties de la matière analysée. La dernière colonne indique comparativement les résultats obtenus par alcalimétrie.

Nos.	Prise d'essai.	H^2O.	Bi^2O^3.	NO^3H.	N^2O^5.	Total..	N^2O^5 par alcalimétrie.
	gr						
1	0,5075	0,00	79,40	23,02	20,73	100,13	12,30
2	0,5000	0,41	83.92	18,12	15,53	99,87	11,55
3	0,5000	0,69	79,94	22,59	19,36	99,99	16,61
3	0,5570	0,69	79,94	22,17	19,00	99,63	16,61
4	0,4557	0,80	80,62	20,46	17,53	98,95	14,47

La méthode donne également des résultats exacts avec des sous-nitrates de bismuth falsifiés.

Ainsi, le sous-nitrate de bismuth n° 3 contenant 22.59 d'acide

azotique et 19.36 d'anhydride azotique a été additionné de 33 0/0 de carbonate de chaux.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé.	
NO^3H 0/0.....	15.06	15.23	15.68
N^2O^5 0/0.....	12.90	13.06	13.44

Conclusions. — A la suite de ce travail, nous pouvons émettre les conclusions suivantes :

1° Le dosage de l'acide azotique dans le sous-nitrate de bismuth par alcalimétrie est souvent inexact comme le montre la dernière colonne du tableau;

2° Il est possible de doser exactement l'acide nitrique dans ce composé par réduction au moyen de l'acide oxalique, en présence du sulfate de manganèse. Toutefois, avec le sous-nitrate de bismuth, le processus de réduction est complètement différent de celui donné par M. Debourdeaux pour les nitrates alcalins. L'apparition de vapeurs nitreuses et les résultats d'analyses démontrent que, dans ce cas, une molécule d'acide azotique oxyde trois molécules d'acide oxalique selon la réaction suivante :

$$6.C^2O^4H^2,2H^2O + 2NO^3BiO + SO^4H^2$$
$$= 2NO + 3CO + 9CO^2 + 19H^2O + SO^4.2BiO$$

(Travail fait à l'Ecole de Pharmacie de Paris.)

BIBLIOGRAPHIE

Le Lithopone: Historique, Fabrication, Analyse, Avenir, par **Ch. COFFIGNIER**, 1 volume de 63 pages. (Bibliothèque des Actualités industrielles, librairie H. Nolo, éditeur, Paris 1918.)

Dans la petite monographie qu'il consacre au Lithopone, M. Coffignier a étudié avec une compétence particulière l'état de cette industrie, ses conditions d'existence et d'avenir, les procédés de fabrication et d'analyse.

L'impression qui se dégage de cette lecture est que le succès de cette fabrication, quand les conditions économiques sont rem-

plies, exige encore une surveillance chimique très précise et continue.

Étant donnée l'importance que présentera cette industrie après la guerre, il faut souhaiter qu'elle puisse s'établir dans notre pays sur des bases économiques stables. Ceux qui s'intéressent au Lithopone et ils doivent être nombreux, liront avec fruit l'ouvrage de M. Coffignier qui constitue une bonne mise au point de la question.

C. MARIE.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur une nouvelle méthode de détermination du poids atomique de l'iode; M. GUICHARD (*Ann. de Chim.*, t. **6**, p. 279-318; 11 et 12.1916). — Voir *Bull.* (4), t. **17**, p. 286.

Sur la formation et la décomposition de quelques composés organiques halogénés; E. BIILMANN (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **37**, p. 245-250; 2.1918). — L'auteur étudie la réaction de 3 mol. Kl sur un certain nombre d'acides dihalogénés, par exemple :

$$CH^2Br.CHBr.CO^2H + 3KI \rightarrow CH^2{=}CH.CO^2H + 2KBr + KI^3$$

Il détermine la constante de la vitesse de réaction $k = \frac{1}{3t}\left(\frac{1}{ax} - \frac{1}{a}\right)f$, a représentant la quantité (en cc.) de la solution de $S^2O^3Na^2$ qui correspond à la quantité de I libéré, x la quantité consommée dans le temps t (en heures), et f le facteur par lequel il faut multiplier dans les différents cas pour que toutes les séries d'expériences soient comparables. La transformation de l'ac. dibromopropionique en ac. acrylique, donne $k = 0{,}0711$ à 35° et 0,022 à 25°. L'ac. dibromosuccinique donne de l'ac. fumarique avec $k = 0{,}0388$ à 35° et 0,0143 à 25°. Dans les cas des ac. isodibromosuccinique et benzylbromomalonique qui sont respectivement transformés en ac. fumarique et en ac. benzylmalonique, la constante k n'a pu être déterminée avec exactitude.

P. CARRÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 24 MAI 1918

Présidence de M. C. POULENC, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résidant :

M. l'abbé A.-O. LIÉVIN, 74, rue de Vaugirard, à Paris.

Est nommé membre non résidant :

M. S.-A. HOGAIN, Madhoganj, Laskhar, Gwalior (Indes).

Est proposé pour être membre résidant :

M. Philippe DUMESNIL, 11, rue du Sommerard, à Paris, présenté par MM. A. HALLER et CALLY.

M. HANRIOT offre à la Société, au nom de la famille Friedel, un portrait de Charles Friedel.

M. le Président remercie M. Hanriot.

M. VILLIERS a envoyé pour le *Bulletin* 3 notes : 1° Sur le dosage de l'acide phosphorique; 2° Sur le dosage de NH^3 et de HCl par pesée de NH^4Cl ; 3° Dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl.

Influence de la fonction végétale de la levure sur le rendement en alcool; nouvelle conception du « pouvoir-ferment ».

M. LINDET montre la nécessité qu'il y a, dans toute étude relative à la fermentation alcoolique, de distinguer la quantité de sucre prélevée par la fonction végétale de la levure de celle qui est prélevée par sa fonction zymasique.

La première est prédominante au début de la fermentation, quand la levure doit faire face à la multiplication de ses cellules, tandis que la seconde, qui en est le complément, et par conséquent le rendement en alcool, est plutôt déficitaire ; au fur et à mesure que la fermentation s'avance, la première diminue, à l'avantage de la seconde.

L'intensité de la vie végétale, qui règle le rendement en alcool, peut se mesurer par le rendement en levure 0/0 du sucre consommé, par le nombre de jours de fermentation (qui est intimement lié avec le rendement en levure), par la quantité de sucre que la fonction végétale de la levure consomme (et qui augmente avec la durée de la fermentation), par le rendement en alcool (qui dépend du sucre consommé par la fonction végétale).

Cette chaîne de facteurs se trouve établie par l'étude des conditions susceptibles d'agir sur le rendement en levure ou, ce qui revient au même, sur la prolongation de la fermentation : influences de la valeur alimentaire du bouillon, de la concentration en sucre, de la vigueur de la levure, de la quantité ensemencée, de la température, etc.

M. Lindet considère que la notion du pouvoir-ferment doit être dédoublée et que l'on doit distinguer le *pouvoir-végétal* et le *pouvoir-zymase* dont la somme constitue le pouvoir-ferment, établi par Pasteur.

Si on rapporte ces notions à l'unité de temps, on constate, par exemple, quand on divise le pouvoir végétal par le nombre de journées de fermentation, que les chiffres obtenus se rapprochent très sensiblement de l'unité, c'est-à-dire que l'unité de levure consomme, pour sa vie végétale, sensiblement autant de fois son poids de sucre qu'elle a mis de jours à achever la fermentation.

SÉANCE DU VENDREDI 14 JUIN 1918.

Présidence de M. C. Poulenc, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre non résidant :

M. Philippe Dumesnil, 11, rue du Sommerard, à Paris.

Est proposé pour être membre non résidant :

M. Paul Robin, pharmacien, 27, rue du Centre, à Tournus (Saône-et-Loire), présenté par MM. Moureu et Bougault.

M. Wahl fait part de la mort de M. Buisine dans les termes suivants :

C'est avec un vif regret que nous apprenons la triste nouvelle de la mort de M. Alphonse Buisine, décédé en Allemagne où un ennemi sans scrupules le retenait comme otage, malgré sa santé compromise.

M. Buisine était né à Lille le 9 mars 1856 et occupait depuis 1903 la chaire de chimie appliquée à l'industrie et à l'agriculture à la Faculté des Sciences de Lille. Il s'était acquis, dans la région, une grande notoriété, tant par le caractère technique de ses travaux que par la simplicité de ses manières et son extrême amabilité.

Ses principales recherches furent effectuées en collaboration avec son frère Paul, décédé il y a quelques années, et ont porté sur les questions présentant un intérêt régional comme l'utilisation des eaux de désuintage des laines et la purification des eaux d'égout.

L'eau de désuintage renferme, à côté des graisses, des sels d'un grand nombre d'acides organiques dont Buisine détermina la nature et dont il indiqua la séparation. Les sels de calcium de ces acides fournissent à la distillation sèche une huile d'acétone formée par les homologues de la diméthylcétone. Buisine préconisa l'utilisation de cette huile pour la dénaturation des alcools d'industrie. Avec son frère, il avait installé un laboratoire d'essais en demi-grand, mais malgré tous ses efforts c'est le méthylène qui fut choisi comme dénaturant. Néanmoins, la partie scientifique de ces travaux reste acquise et les mémoires qui ont été publiés sur la question si ardue et si peu séduisante des suints demeureront classiques.

Dans le domaine de l'épuration des eaux résiduaires, les frères Buisine étudièrent l'épuration chimique aux sulfates de fer et d'alumine et, avec le concours des industriels du Nord et de l'Institut Pasteur de Lille, ils avaient établi à la Madeleine-lez-Lille une installation d'étude, où se poursuivaient les essais.

La mort de son frère avait grandement affecté Alphonse Buisine ; il songea même à ce moment à se retirer dans le Midi. Mais l'intérêt qu'il portait à l'Institut de Chimie de Lille, qu'il avait réussi à fonder, malgré les difficultés de toute sorte, lui fit aban-

donner momentanément son projet, il résolut d'attendre l'âge de la retraite.

Puis, peu à peu, il s'était remis au travail avec son activité d'autrefois et sa bonne humeur coutumière, tout en caressant l'espoir de venir finir ses jours sur les bords de la Méditerranée, où il possédait une propriété aux environs de Nice. Malheureusement, la guerre est survenue et a brisé ce rêve, comme elle en a détruit tant d'autres. Ceux qui ont connu M. Buisine conserveront de lui le souvenir d'un savant modeste, aimable et toujours prêt à rendre service. Il avait été nommé chevalier de la Légion d'honneur à l'occasion du Cinquantenaire de la Société chimique de France.

Sur l'état de l'ammoniaque en solution alcoolique.

M. Auger a étudié l'influence des alcools méthylique et éthylique sur l'ionisation de l'ammoniaque.

En opérant avec des solutions de chlorure, nitrate ou sulfate d'ammonium, en présence de quantités variables d'alcool, il a constaté que le virage au rose de la phtaléine ne se produit que dès qu'on a saturé l'acide combiné au NH^4 par des quantités de soude alcoolique ($0,2n$) croissantes avec le taux d'alcool de la solution. Ces quantités correspondent à la totalité de l'acide du sel dès que le rapport alcool : eau dépasse environ 65 0/0. En opérant à chaud le virage au rose exact a déjà lieu avec un taux d'alcool d'environ 50 0/0.

L'alcool méthylique agit comme l'alcool éthylique. On doit donc admettre que, dans ces conditions, NH^3 en solution aqueuse alcoolique, environ $0.1n$, émet des ions $(OH)^-$ d'une concentration inférieure à 10^{-5}.

Sur la fonction amide.

M. Bougault rappelle ses précédentes recherches sur les acidylsemicarbazides et les acidylhydroxamides, qui ont apporté la preuve expérimentale de l'existence, pour chaque groupe, des deux séries de composés que la théorie faisait prévoir :

$$R.\overset{\overset{OH}{|}}{C}{=}N.NH.CO.NH^2$$

(I). Acides acidylsemicarbaziques (type acide).

$$R.CO.NH.NH.CO.NH^2$$

(II). Acidylsemicarbazides (type basique).

$$R.\overset{\overset{OH}{|}}{C}{=}NOH$$

(III). Acides acidylhydroxamiques (type acide).

$$R.COH.NOH$$

(IV). Acidylhydroxamides (type basique).

Les analogies évidentes existant entre les amides d'une part, et les semicarbazides et hydroxamides, d'autre part, permettent de tirer des faits ci-dessus, certaines déductions concernant la constitution des amides.

Jusqu'ici, en effet, les amides connus appartiennent à une seule série qu'on a représentée arbitrairement par le schéma basique $R.CO.NH^2$.

Étant donné que la plupart des amides sont obtenus par l'action de l'ammoniaque sur les anhydrides d'acides, les chlorures d'acides, les éthers-sels, ce qui les rapproche incontestablement des acides acidylsemicarbazides et des acides acidylhydroxamiques, M. Bougault pense que c'est le schéma acide $R.C\leqslant^{OH}_{NH}$ qui doit être choisi pour les représenter.

Cette conclusion semble plutôt appuyée que contredite par l'examen des propriétés générales des amides.

Sur l'α-oxycinchonine.

M. Léger a traité, par HBr, l'α-oxycinchonine, selon la méthode qu'il a utilisée dans son étude relative à l'action de ce même HBr sur la cinchonine et sur ses isomères (*Soc. Chim.* (4), t. **23**, p. **133**).

Au lieu de l'hydrobromo-α-oxycinchonine attendue, M. Léger obtint, comme dans le premier cas, de l'hydrobromocinchonine accompagnée des mêmes isomères que ceux fournis par la cinchonine à savoir : la cinchoniline, la cinchonigine, l'apocinchonine et la δ-cinchonine.

Pour expliquer ce fait, M. Léger admet que la soi-disant α-oxycinchonine doit être considérée comme un produit résultant de la fixation de H^2O sur la double liaison du groupe $CH^3=CH-$ de la cinchonine qui deviendrait $CH^3-CHOH-$. Ce composé renfermerait donc deux fonctions alcool secondaire, l'une y existant naturellement, l'autre acquise.

L'acide SO^4H^2 agit sur l'α-oxycinchonine comme sur la cinchonine en donnant les mêmes produits, avec cette différence qu'il n'y a pas production de δ-cinchonine.

L'action de HBr peut se comparer à celle de HCl. Avec ce dernier acide, en effet, on n'observe pas la production de la soi-disant α-oxycinchonine pas plus que celle du composé désigné sous le nom de β-oxycinchonine (Jungfleisch et Léger).

Dans un mémoire paru récemment (*Soc. Chim.* (4), t. **23**, p. **142**) M. Léger a annoncé que la formation des isomères de la cincho-

nine, sous l'influence des acides, pouvait s'expliquer par la production intermédiaire d'une oxydihydrocinchonine, laquelle, par perte de H^2O, donnerait les isomères en question. Il semble, d'après ce qui précède, que ce composé intermédiaire soit la prétendue α-oxycinchonine.

SO^4H^2, en agissant sur la cinchonine, se fixerait sur le groupe $CH^2=CH-$ qui deviendrait $\begin{array}{c} CH^3\text{-}CH\text{-} \\ | \\ OH\text{-}SO^2\text{-}O \end{array}$, transformant ainsi la cinchonine en éther sulfurique acide d'une oxydihydrocinchonine, susceptible de reproduire, par saponification, ce composé lui-même ou ses produits de déshydratation, lesquels ne sont autres que les isomères de la cinchonine décrits par Jungfleisch et Léger, il y a plus de 30 ans, mais dont le mode de formation n'avait pas encore reçu d'explication satisfaisante.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 35. — Sur les hydrates à $3H^2O$ ou $n \times 3H^2O$; par MM. Marcel DELÉPINE et Pierre BOUSSI.

(26.4.1918)

Dans un travail publié au *Bulletin* en 1911, Rosenstiehl, prenant en considération l'opinion relativement récente que l'eau est polymérisée, se demanda si dans le nombre de molécules d'eau de cristallisation des sels on ne trouverait pas un reflet du degré d'association moléculaire de ce liquide (1). Sur 178 combinaisons hydratées, il en a trouvé 60 contenant deux molécules d'eau ou un multiple de cette quantité et 77 avec trois molécules d'eau ou un multiple ; en discutant le mode de déshydratation de ces combinaisons il arriva même, finalement, à la conclusion que 54 contiennent $(H^2O)^2$ ou $n(H^2O)^2$ et 100, $(H^2O)^3$ ou $n(H^2O)^3$. De sorte qu'il devient naturel d'admettre que les hydrates avec $(H^2O)^2$ ou $(H^2O)^3$ et avec les multiples de ces quantités sont plus fréquents, parce que dans l'eau il y a des molécules polymérisées, préformées, répondant aux degrés de condensation $(H^2O)^2$ et $(H^2O)^3$.

(1) A. Rosenstiehl, *Bull. Soc. chim.* (4), 1911, t. 9, p. 281. — Voir aussi *Journ. de Phys.* (5), 1911, t. 1, p. 288.

Dans deux articles consécutifs, le même savant a rappelé certains faits conformes à sa thèse, sur la température et les conditions de déshydratation des sels (1) et sur l'eau de cristallisation (2); il y souligne, p. 286 et p. 292, que par la déshydratation partielle les corps à $(H^2O)^3$ ou $n(H^2O)^3$ ne perdent l'eau que par groupes de trois molécules.

C'est cette affirmation que nous voulons soumettre ici à l'examen, car nous l'estimons formulée dans un sens beaucoup trop absolu. Il est piquant de noter que deux articles de M. Lebeau qui sont à la suite de ceux de Rosenstiehl démontrent justement que, si le nitrate d'uranyle $(NO^3)^2UO,6H^2O$ perd trois molécules d'eau sur l'acide sulfurique à la pression ordinaire, il n'en perd qu'une de plus si on fait le vide et non pas trois autres. Toutefois, il s'agit ici, d'après M. Lebeau, d'un sel où les deux molécules d'eau restantes sont si intimement combinées qu'on pourrait les considérer comme jouant dans la constitution du sel un rôle tout particulier (3).

Chacun connaît le travail classique de Debray sur la dissociation du phosphate de sodium $PO^4Na^2H,12H^2O$ en vapeur d'eau et sel à $7H^2O$ (4). On trouve encore dans nombre de travaux sur les hydrates, dont Rosenstiehl ne paraît pas avoir fait état, des contradictions sérieuses à son opinion; par exemple, dans les recherches de M. Sabatier sur les chlorures hydratés (6) et dans celles que M. Lescœur (5) a consacrées à la dissociation des hydrates salins. M. Lescœur, par exemple, a signalé que les chlorures de Ca, Sr, Ni, Co, Mg, Fe, les bromures de Mg, Fe et les iodures de Mn, Fe, cristallisant tous avec $6H^2O$, perdent, suivant les cas, 2, 4 ou 5 H^2O, puis le reste, mais il ne signale jamais qu'ils perdent deux fois trois H^2O.

L'un de nous avait indiqué occasionnellement, antérieurement aux remarques de Rosenstiehl, que le chloro-iridite de sodium $IrCl^6Na^3,12H^2O$, perdait d'abord $10H^2O$, puis les deux autres (7).

(1) *Ibid.*, p. 284.

(2) *Ibid.*, p. 291.

(3) P. Lebeau, *Bull. Soc. chim.* (4), 1911, t. **9**, p. 295 et p. 298.

(4) H. Debray, *C. R.*, 1868, t. **66**, p. 194; 1874, t. **79**, p. 890.

(5) P. Sabatier, *Bull. Soc. chim.* (3), 1889, t. **1**, p. 88. — *Ibid.*, 1894, t. **11**, p. 546.

(6) H. Lescœur, *Ann. Chim. phys.* (6), 1889, t. **16**, p. 378, pour la méthode. *Ibid.*, 1890, t. **19**, p. 533, pour les chlorures de Ca, Sr; *Ibid.*, 1890, t. **21**, p. 511, pour les chlorures de Ni, Co; *Ibid.* (7), 1894, t. **2**, p. 78, pour les autres sels cités.

(7) M. Delépine, *Bull. Soc. chim.* (4), 1908, t. **3**, p. 901.

Comme au moment de la publication de Rosenstiehl nous avions entre les mains quelques sels à $n(H^2O)^3$, nous avions projeté de les soumettre à des essais de déshydratation. Le travail, exécuté en 1912-1913, aurait pu être plus étendu, soit par le perfectionnemant de la méthode, soit par la multiplicité des sels en y comprenant, par exemple, les nombreux sulfates doubles de la série magnésienne, mais les circonstances ne nous l'ont pas permis ; M. Boussi fut appelé en 1913 sous les drapeaux et est depuis aux armées (1). Nous présentons donc nos résultats comme ils étaient à cette époque.

Nous avions examiné les sels suivants :

$PtCl^6Na^2,6H^2O$	$IrCl^6Na^2,6H^2O$	$IrCl^6Li^2,6H^2O$
$IrCl^6Na^3,12H^2O$	$IrCl^6Li^3,12H^2O$	$IrCl^6LiNa^2,12H^2O$
$IrCl^6NaLi^2,12H^2O$	$RhCl^6Na^3,12H^2O$	$(Ir,Rh)Cl^6Na^3,12H^2O$

Nos expériences ont été faites de la façon la plus simple, selon une méthode qui semble avoir été peu pratiquée. La matière était pesée dans une nacelle et exposée dans un dessiccateur maintenu à la température ordinaire, au-dessus d'acide sulfurique d'une force connue, allant de l'acide concentré, soit $SO^4H^2,0,33H^2O$, jusqu'à l'acide $SO^4H^2,10H^2O$; on disposait ainsi d'une gamme de tensions de vapeurs connues, opposées à celle du sel, provoquant la dissociation de l'hydrate lorsqu'elles étaient plus faibles que la tension de celui-ci. Toutes les 24 heures d'abord, puis à des intervalles plus grands, on déterminait les pertes de poids. On changeait d'acide lorsque ces pertes ne variaient plus sensiblement, jusqu'à ce qu'on arrivât à l'acide concentré; on faisait au besoin le vide ; on chauffait enfin parfois à l'étuve à une température plus ou moins élevée. Les pesées étaient toujours faites dans un porte-nacelles bouché à l'émeri.

On conçoit qu'on puisse faire l'inverse : placer un sel anhydre sur des acides de plus en plus hydratés et, enfin, qu'on gradue d'une façon très lente les tensions de vapeur des solutions acides par l'emploi de teneurs plus rapprochées.

Voici d'ailleurs, en millimètres de mercure, d'après Regnault (2), les tensions de vapeur f des acides employés, ainsi que les états

(1) L'un de nous avait déjà fait sur le sujet de ce travail un exposé préliminaire dans les « Rapports scientifiques sur les travaux entrepris en 1913 au moyen des subventions de la Caisse des recherches scientifiques », p. 617.

(2) V. Regnault *Ann. Chim. Phys.* (3), 1845. t. **15**, p. 129.

hygrométriques correspondants, soit $f \times 100$: F (tension de l'eau pure), pour les températures ordinaires :

Hydrate.	10°. Tension.	10°. État hygr.	15°. Tension.	15°. État hygr.	20°. Tension.	20°. État hygr.
	mm		mm		mm	
$SO^4H^2.H^2O$	0,115	1,3	0,131	1,0	0,154	0,9
$2H^2O$ ...	0,501	5,5	0,651	5,1	0,853	4,9
$3H^2O$ ...	1,200	13,1	1,648	13,0	2,241	12,0
$4H^2O$ ...	1,885	20,6	2,674	21,1	3,728	21,4
$5H^2O$ ...	3,029	33,1	4,215	33,2	5,792	33,3
$6H^2O$ ...	3,800	41,4	5,140	40,5	7,275	41,8
$7H^2O$ ...	4,466	48,7	6,194	48,8	8,494	48,8
$10H^2O$ ...	6,160	67,3	8,530	67,1	11,630	66,8
Eau pure	9,165		12,7		17,4	

Ce tableau nous apprend que si la tension des divers acides croît avec la température, en réalité, l'état hygrométrique d'un espace clos les renfermant reste invariable à fort peu de chose près. Au contraire, d'après les déterminations de divers auteurs, les tensions des hydrates aux températures voisines de la température ordinaire, croissent plus vite que celles de l'eau pure aux mêmes températures ; toutefois, les perturbations apportées aux déshydratations par les variations de la température ambiante sont évidemment moins considérables que si on opérait par rapport au vide. On oppose, en effet, deux états hygrométriques l'un à l'autre, dont l'un est à peine influencé par un passage de 10 à 20°, tandis que l'autre l'est un peu (1). La méthode ne permet d'avoir qu'une idée approximative de la grandeur de tension de vapeur dont nous ne nous sommes pas souciés, mais elle est parfaitement appropriée à la recherche des divers degrés de déshydratation des sels.

Un fait intéressant à noter, mais dont nous n'avons pas vérifié la généralisation à d'autres sels ou à des titres autres que l'acide sulfurique concentré, c'est qu'à la pression ordinaire cet acide laisse parfois subsister un état d'hydratation que le vide amène promptement à un degré inférieur ou nul. *A priori*, les tensions dans l'air ou dans le vide devraient être les mêmes; cependant, Regnault (*loc. cit.*) a montré que la tension de l'eau pure était

(1) Voici quelques chiffres tirés d'un travail de Frowein (*Rec. trav. chim. des Pays-Bas*, 1887, t. 6, p. 95) : pour $BaCl^2,2H^2O$ à 18°.25, le rapport f : F. = 0,19, à 28°,25, 0,24 ; pour $SrCl^2,6H^2O$, de 14°,75 à 25°,65, il passe de 0.26 à 0.32.

moindre dans l'air que dans le vide. Il est donc possible que cette différence existe aussi pour les faibles tensions de vapeur que présente un sel déjà séché sur l'acide sulfurique et même qu'elle soit supérieure à celle que subit la tension de l'acide concentré, pourtant déjà si faible. Mais on sait que la vitesse d'évaporatiou, de laquelle on peut rapprocher la vitesse de déshydratation, est en raison inverse de la pression extérieure totale ; par le vide de la trompe à eau, on rend celle-ci 50-100 fois moins grande ; alors la déshydratation peut en un jour, dans le vide, atteindre le degré qu'elle n'aurait qu'au bout de plusieurs mois sous la pression atmosphérique. Pour peu que les deux causes s'ajoutent, on s'explique le phénomène observé.

Dans les résultats présentés ci-dessous, nous avons omis nombre de mesures réellement faites, pour ne pas allonger inutilement et ne conserver que les plus saillantes. Les temps sont comptés à partir de 0 chaque fois qu'on a changé l'acide. Dans quelques cas on a remis le sel déshydraté à l'air ou sur un acide moins hydraté, pour voir dans quelle mesure il reprenait l'eau.

Il nous est arrivé de constater des irrégularités, telles que résistance initiale du sel à la dessiccation, déshydratation sur un acide donné, une fois et pas une autre ; des faits de ce genre sont bien connus et peuvent d'ailleurs avoir pour raison des différences de température que nous n'avons pas notées ; toutefois, ils ne se sont présentés à nous que lorsque les conditions de la déshydratation étaient trop voisines de l'équilibre.

Voici maintenant le détail des opérations.

Chloroplatinate de sodium $PtCl^6Na^2 + 6\,H^2O$. — Ce sel était en beaux cristaux orangés transparents.

Concentration.	Durées.	I. Pertes 0 0.	II. Pertes 0 0.	Pertes calculées.
$SO^4H^2.3H^2O$	120 h.	1,20	0,20	
$2H^2O$	24	6,54	5,00	
»	48	11,80	9,80	
»	72	13,11	12,81	
»	120	13,05	13,02	$4H^2O = 12,82$
H^2O	24	13,63	14,16	
»	72	14,12	15,40	
$0,4H^2O$	120	13,72	15,40	
H. avec vide.....	24	19.35	19,26	$6H^2O = 19,23$

On voit que l'acide à $3H^2O$ touche à peine le sel, mais celui à $2H^2O$ enlève 4 molécules d'eau en peu de jours, de la façon la plus nette ; des acides plus concentrés augmentent petit à petit les

pertes, mais on n'a pas vérifié si celles-ci s'accentueraient indéfiniment. Le vide, en tout cas, conduit à la déshydratation complète; le sel une fois déshydraté fut placé sur l'acide à $2H^2O$; il n'avait encore repris qu'une molécule au bout de 15 jours.

Chloro-iridate de sodium $IrCl^6Na^2 + 6H^2O$. — Ce sel, isomorphe du précédent, était en beaux cristaux brillants, noirs. La déshydratation le change en une poudre rouge brique. Les acides à 7, 5, 4 et même $3H^2O$ ne le touchent pas, ou ce dernier seulement d'une façon insignifiante :

Concentration.	Durées.	I. Pertes 0 0.	II. Pertes 0 0.	III. Pertes 0 0.	Pertes calculées.
$SO^4H^2.2H^2O$	24 h.	13,15	4,59	»	
»	48	»	9,43	»	
»	72	»	12,45	»	
»	96	»	12,95	»	
»	288	»	12,95	»	$4H^2O = 12,87$
H^2O	48	13,31	13,17	»	
$0,27H^2O$.	24	13,50	13,33	12,97	
»	96	13,50	13,67	»	
Id. avec vide....	48	19,33	19,24	19,05	$6H^2O = 19,30$

Les pertes successives, de 4, puis de $2H^2O$, se produisent dans des conditions pour ainsi dire identiques à celles du chloroplatinate.

Chloro-iridate de lithium $IrCl^6Li^2 + 6H^2O$, — Ce sel, déliquescent, est vraisemblablement isomorphe des précédents. Il devient rouge brique foncé par déshydratation.

Concentration.	Durées.	I. Pertes 0 0.	II. Pertes 0 0.	Pertes calculées.
$SO^4H^2.0,4H^2O$	24 h.	3,30	»	
»	48	4,79	»	
»	96	6,78	»	
»	120	7,07	»	$2H^2O = 6,82$
Id. avec vide.....	24	13,12	13,81	
»	96	13,31	14,34	
Chauffage à 100° à l'air..	1	13,68	14,60	
» ..	2	13,87	»	$4H^2O = 13,65$

Le deuxième échantillon contenait peut-être un peu d'eau hygroscopique. On voit ici nettement partir 2 molécules d'eau, puis deux autres; mais, même dans le vide, il en reste encore deux, ainsi que l'a confirmé l'analyse. Il aurait probablement fallu porter le sel à 150, 200° pour faire partir ces deux dernières, ce que nous n'avons pas fait.

Chloro-iridite de sodium $IrCl^6Na^3 + 12H^2O$. — Ce sel cristallise

en gros rhomboèdres noirs donnant par efflorescence une poudre jaune verdâtre. Sur l'acide à $10H^2O$, rien; sur l'acide à $7H^2O$, traces de déshydratation. Avec l'acide à $6H^2O$, le départ d'eau commence :

Concentration.	Durées.	I. Pertes 0 0.	II. Pertes 0 0.	Pertes calculées.
$SO^4H^2.6H^2O$	24 h.	1,15	»	
»	48	2,00	«	
»	240	6,75	14,12	
»	588	13,56	14,84	$5H^2O = 13,03$
$5H^2O$	24	14,86	»	
»	48	15,84	»	
»	72	16,01	»	$6H^2O = 15,64$
$4H^2O$	288	»	24,06	$9H^2O = 23,46$
»	360	24,11	»	
$2H^2O$	144	»	»	
»	288	26,04	25,85	$10H^2O = 26,07$
H^2O	480	26,24	25,95	
SO^4H^2 concentré.....	48	26,24	25,95	
Id. avec vide.....	48	26,24	26,64	
A 150°.....	»	31,80	31,28	$12H^2O = 31,28$

On voit que sur l'acide à $6H^2O$, il se perd entre 5 et 6 molécules d'eau, sans arrêt bien caractérisé; sur l'acide à $5H^2O$, il y a départ net de 6 molécules; l'acide à $4H^2O$ donne un résultat incertain entre 9 et 10 molécules; mais sur des acides plus concentrés et même dans le vide, il y a arrêt net à 10 molécules d'eau. Il faut chauffer pour expulser les deux dernières. Le sel desséché, exposé à l'air, se délite en gonflant énormément; il revient à contenir 10 molécules d'eau. Les hydrates successifs seraient donc à 12, 10, 6, 2 molécules d'eau et peut-être aussi à 3 molécules.

Chloro-iridite de lithium $IrCl^6Li^3 + 12H^2O$. — Ce sel, déliquescent, est probablement isomorphe du précédent.

Concentration.	Durées.	Pertes 0 0.	Pertes calculées.
$SO^4H^2.5H^2O$	72 h.	0,40	
$3H^2O$	24	2,37	
»	120	10,00	
»	264	16,58	
»	600	16,58	$6H^2O = 16,81$
H^2O	240	25,54	
»	480	25,54	$9H^2O = 25,22$
$0,32H^2O$	48	25,58	
A 100°.....	2	28,39	$10H^2O = 28,02$
A 150°.....	2	28,50	
A 200°.....	4	33,33	$12H^2O = 33,62$

Le chloro-iridite est, comme le chloro-iridate, plus difficile à déshydrater que le sel de sodium correspondant. Il faut des acides plus concentrés ou une température plus élevée pour l'amener au même taux de déshydratation. Les hydrates successifs seraient à 12, 6, 3 et 2 molécules d'eau ; celui à $10H^2O$ n'a pas été recherché ; il aurait fallu soumettre le sel à une réhydratation sur quelque acide à 4 ou $5H^2O$.

Nous avons sommairement examiné les sels sodico-lithiques décrits par l'un de nous (1). Avec les sels à $Li^{0,1}Na^{2,9}$, $Li^{0,15}Na^{2,85}$, il a été constaté que sur l'acide sulfurique concentré, $10H^2O$ partaient et les 12, à 125° ; à l'air, $10H^2O$ étaient récupérés ; tout se passe comme avec le sel trisodique pur.

Chloro-iridite lithico-sodique $IrCl^6Na^2Li + 12H^2O$. — Ce sel, non déliquescent, est en aiguilles hexagonales.

Concentration.	Durées.	Pertes 0 0.	Pertes calculées.
SO^4H^2 conc. avec vide	24 h.	27,42	
»	48	27,42	$10H^2O = 26,68$
Mis à l'air.....	24	5,18	
»	48	5,43	
»	72	5,37	$2H^2O = 5,34$
A 125°.....	2	31,39	$12H^2O = 32,02$

En somme, sur l'acide sulfurique concentré avec vide, perte de $10H^2O$; à l'air le sel non seulement n'est pas déliquescent, mais encore il ne reprend que $8H^2O$, de sorte qu'il en contient 10. A 125° (on aurait dû chauffer un peu plus) perte de $12H^2O$.

Chloro-iridite lithico-sodique $IrCl^6NaLi^2 + 12H^2O$. — Prismes hexagonaux allongés, un peu déliquescents.

Concentration.	Durées.	Pertes 0 0.	Pertes calculées.
$SO^4H^2 + 0,32H^2O$	24 h.	11,39	
»	48	21,45	
»	72	22,43	
»	96	22,43	$8H^2O = 21,88$
Id. avec vide.....	24	27,28	
»	48	27,42	$10H^2O = 27,32$
A 125°.....	8	30,32	$11H^2O = 30,07$
A 150°.....	3	32,65	$12H^2O = 32,81$

Ce corps offre à la déshydratation une résistance intermédiaire entre celles du sel trisodique et du sel trilithique. Il y aurait des hydrates à 12, 4, 2 et $1H^2O$. La déshydratation à 125° poursuivie

(1) M. Delépine, *Bull. Soc. chim.* (4), 1914, t. 15, p. 505.

pendant 8 heures a réellement paru ne pas fournir le corps anhydre. On n'a pas essayé de déshydratations sur des acides hydratés.

Chlororhodate de sodium $RhCl^6Na^3 + 12H^2O$. — Nous avions entrepris la déshydratation de ce sel avec l'idée qu'il contenait $9H^2O$ comme l'avait indiqué Leidié (1) et comme l'enseignent les ouvrages de chimie. Dans ce cas, en effet, le multiple 3 s'imposait uniquement, tandis que dans les sels à 6 et $12H^2O$, le multiple 2 joue un rôle égal à celui du multiple 3. Mais, en réalité, ce sel, comme l'ont affirmé depuis les expériences de Leidié, MM. Gutbier et Hüttlinger (2), contient bien également 12 molécules d'eau, conformément aux analyses d'ailleurs très exactes que Claus avait publiées en 1854; Claus avait même indiqué que l'effleurissement du chlororhodate de sodium faisait perdre $10H^2O$ (3). Il est à remarquer qu'une perte de $9H^2O$ calculée pour un sel à $9H^2O$ égale 29.65 0/0, tandis qu'une de $10H^2O$ sur un sel à $12H^2O$ donne presque le même chiffre, soit 29.97 0/0. Comme sur l'acide sulfurique (sans vide) on s'arrête à une perte de $10H^2O$, c'est peut-être de là que vient la confusion. Cependant Leidié dit avoir chauffé à 125°.

Concentration.	Durées.	I. Pertes 0 0.	II. Pertes 0 0.	Pertes calculées.
$SO^4H^2 + 0,6H^2O$ c.	24 h.	29,90	»	$10H^2O = 29,97$
Remis à l'air	96	6,50	»	$2H^2O = 6,00$
$SO^4H^2.10H^2O$	»	»	0	
$7H^2O$	480	»	17,69	
$6H^2O$	720	»	17,81	$6H^2O = 17,98$
$5H^2O$	96	18,05	18,50	
»	216	18,07	19,01	
$4H^2O$	288	»	29,65	
$3H^2O$	48	29,72	»	
$2H^2O$	48	30,20	29,73	
H^2O	96	»	29,65	
SO^4H^2 concentré	24	»	29,80	$10H^2O = 29,97$
Id. avec vide	240	»	35,10	
A 150°	1	35,89	»	$12H^2O = 35,97$

Les acides à $5\text{-}6H^2O$ enlèvent $6H^2O$; la perte passe à $10H^2O$ pour les acides à $2\text{-}3H^2O$ et s'y fixe, même sur l'acide concentré. Mais tandis que pour le chloro-iridite, le vide n'enlevait pas les

(1) E. Leidié, *Ann. Chim. Phys.* (6), 1889, t. **17**, p. 273.
(2) A. Gutbier et A. Hüttlinger, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 211.
(3) C. Claus, *Beitr. Chem. der Platinmetalle*, 1854, p. 70.

deux dernières molécules, il le fait ici nettement. On a les hydrates à 12, 10, 6 et $2H^2O$ comme pour le chloro-iridite.

A voir des cristaux de chlororhodate et de chloro-iridite de sodium, on soupçonne leur isomorphisme. Wollaston avait déjà indiqué que le chlororhodate cristallisait en rhomboèdres dont l'angle aigu était d'environ 75° (1). Collet Descotils (2) l'avait toujours vu sous forme d'octaèdres qui sont probablement une des modifications rhomboédriques qu'affecte facilement le chlororhodate et qu'on trouve souvent aussi dans le chloro-iridite.

Nous avons voulu nous assurer de ces rapprochements par une syncristallisation. D'un mélange des deux sels nous avons recueilli successivement des cristaux homogènes et avons dosé les deux sels présents dans ces cristaux mixtes :

	Mélange initial.	1ers crist.	2es crist.	3es crist.
Chloro-rhodate 0/0..	41,7	46,7	62,8	26,3
Chloro-iridite 0/0....	58,3	53,3	37,2	73,7

Les 3e cristaux ayant été soumis à la déshydratation ont perdu exactement $10H^2O$ sur l'acide sulfurique concentré (trouvé : 26.94 ; calc. 26.98) et $12H^2O$ à 125° (trouvé : 32.33 ; calc. : 32.38).

Sans avoir besoin de le résumer ici, on voit donc que l'ensemble des résultats précédents vient s'ajouter à ceux que nous avons cités pour infirmer la proposition de Rosenstiehl, relativement au départ de l'eau de cristallisation par groupes de trois molécules dans les sels à $n \times 3H^2O$.

Rosenstiehl a voulu relier la déshydratation des sels à leur état d'hydratation considéré comme conséquence de la polymérisation de l'eau. A notre avis, les deux phénomènes ne sont pas nécessairement solidaires. On peut très bien admettre avec Rosenstiehl que les sels cristallisent plus fréquemment avec trois molécules d'eau ou un multiple de cette quantité, en raison de ce que l'eau liquide contiendrait des molécules $(H^2O)^3$ en forte proportion et que ces sels se les incorporeraient comme telles ; mais cela n'implique nullement qu'une fois incorporée au sel, l'eau doive y conserver ce degré d'association et qu'elle doive sortir dans l'état où elle est entrée. On connaît des sels qui perdent 5, 6 ou davantage de molécules d'eau sous une pression constante de dissociation ; dira-t-on que c'est parce que l'eau est penta-, hexamérisée, ou plus condensée encore? Il est tout logique que l'union de l'eau

(1) W. H. Wollaston, *Philos. Transact.*, 24 juin 1904, p. 419.
(2) Collet-Descotils, *Journ. des Mines*, 1805, t. 18, p. 185.

avec le sel ait pour résultat de répartir les molécules primitives dans un état inconnu *a priori*, d'où le danger de supposer une relation nécessaire entre l'état antérieur de l'eau libre et de l'eau d'hydratation des sels.

Par contre, il est indéniable que dans deux substances isomorphes, d'égale hydratation, les particules aqueuses sont réparties de même façon et que les divers degrés d'hydratation de l'une ont des chances de se retrouver dans l'autre, bien que les molécules d'eau soient rattachées avec des forces différentes ; par exemple, les sels de lithium retiennent l'eau plus fortement que les sels de sodium. Un de nos buts avait été précisément, après avoir constaté que tel sel de lithium donne un échelon d'hydratation non observé dans une première expérience avec le sel de sodium correspondant, de voir si en reprenant la déshydratation de ce dernier dans des conditions plus serrées, on n'arriverait pas à l'échelon supposé. Nous n'avons pas eu ce loisir.

(Ecole supérieure de Pharmacie de Paris.)

N° 36. — Synthèse de cétones dans la série du thiophène; par V. THOMAS et V. COUDERC.

(8.5.1918).

L'un de nous (1) a signalé que l'iodure de thiénylmagnésium se comporte dans la plupart des réactions à la façon de l'iodure de phénylmagnésium.

En particulier, en réagissant sur les nitriles, il conduit très régulièrement à des corps à fonction cétonique.

Ethylthiénylcétone $C^2H^5.CO.C^4H^3S$.

L'iodure de thiénylmagnésium, préparé à la façon habituelle (en ayant soin d'opérer avec un léger excès de métal) est traité par la quantité équivalente de propionitrile dissous dans son volume d'éther anhydre. Le dégagement de chaleur est suffisant pour déterminer l'ébullition de l'éther. Chaque goutte de nitrile provoque en tombant la formation de flocons laiteux qui se rassemblent à la partie inférieure du ballon en une masse huileuse se concrétant après un moment. Pour parfaire la réaction, on chauffe 1 h. environ au bain-marie et abandonne 12 h. à froid.

La décomposition par l'eau glacée du produit de condensation

(1) V. Thomas. *Bull.* (4), t. 5, p. 730.

fournit une couche éthérée de laquelle on peut isoler par évaporation, puis distillation dans le vide, un liquide incolore, huileux, passant à 128-129° sous 25 mm. à odeur assez accentuée, se colorant en jaune, puis en brun par exposition à l'air et à la lumière.

Ce produit est identique à la cétone obtenue par Krekeler (1) en faisant réagir le chlorure de propionyle sur le thiophène en présence du chlorure d'aluminium.

Analyse. — Trouvé : S 0/0, 22.79; P. M. 139. — Calculé : S 0/0, 22.85; P. M. 140.

Cette cétone fournit avec l'isatine en milieu sulfurique la coloration bleue caractéristique du groupe thiényle.

Phénylthienylcétone C^6H^5–CO.C^4H^3S.

Obtenu par condensation du benzonitrile sur l'iodure de thiénylmagnésium. La condensation est plus exothermique qu'avec le nitrile propionique. Le complexe se rassemble en une masse huileuse qui se change en un magma par chauffage modéré. Après 12 h. de repos, on décompose par l'eau glacée et épuise à l'éther.

Par évaporation des liqueurs éthérées, nous avons obtenu une bouillie cristalline que nous avons essorée à la trompe. Par cristallisation dans l'alcool du produit brut, et après plusieurs décolorations, nous avons recueilli des aiguilles blanches fusibles à 55°, avec un rendement de 55 0/0.

Analyse. — Calculé : S 0/0, 17.02; P. M., 188. — Trouvé : S 0/0, 16.8; P. M., 195.

Ce produit est identique à celui obtenu par Comey (*Bericht.*, t. 17, p. 790) en utilisant la méthode de Friedel et Craft. Nous avons essayé la préparation par ce procédé ; il ne fournit qu'un rendement très inférieur : nous avons obtenu en moyenne 13 0/0.

Oxime. — Obtenu par chauffage prolongé (8 jours) d'une solution alcoolique concentrée de la cétone avec un poids égal de chlorhydrate d'hydroxylamine et la quantité équivalente de carbonate de soude. On obtient ainsi des aiguilles brillantes fournissant par l'anhydride acétique un dérivé acétylé fondant à 80°, identique avec celui que Hantzsch (2) a préparé avec la cétone de Comey.

(1) KREKELER, *Berichte*, t. 19, p. 677.
(2) HANTZSCH, *Berichte*, t. 24, p. 60.

Dithiénylcétone $C^4H^3S\text{-}CO.C^4H^3S$.

Cette cétone a été obtenue par une méthode un peu différente, celle de Grignard (1). Nous avons fait réagir le chlorure de cyanogène en solution dans l'éther anhydre.

Dans cette solution nous avons introduit la quantité correspondante d'iodure de thiénylmagnésium. Cette addition provoque la formation de taches rouge brun qui se rassemblent vers la fin de l'opération au fond du ballon. On termine la réaction en chauffant 1 h. au bain-marie et abandonnant 12 h. à froid :

$$Cl\text{-}C{\equiv}N + C^4H^3S\text{-}MgI \rightarrow \begin{array}{c} Cl\text{-}C{=}N\text{-}MgI \\ | \\ C^4H^3S \end{array}$$

Dans le ballon contenant les produits de la réaction précédente, on ajoute alors une nouvelle quantité d'iodure de thiénylmagnésium, chauffe au bain-marie et laisse reposer à nouveau 12 h. On obtient ainsi le complexe :

$$\begin{array}{l} C^4H^3S \\ C^4H^3S \end{array}\!\!>C{=}N\text{-}MgI$$

suivant l'équation :

$$\begin{array}{c} Cl\text{-}C{=}N\text{-}MgI \\ | \\ C^4H^3S \end{array} + C^4H^3S\text{-}MgI \rightarrow (C^4H^3S)^2C{=}N\text{-}MgI + MgI^2$$

Ce dernier complexe décomposé par l'eau glacée et traité ultérieurement à la façon habituelle fournit une liqueur éthérée d'où cristallisent des aiguilles incolores; convenablement purifiées par cristallisation dans l'alcool, ces aiguilles fondent à 87-88°. C'est le point de fusion indiqué par Gattermann (2) pour la dithiénylcétone qu'il avait obtenue par l'action du phosgène sur le thiophène en présence de chlorure d'aluminium. Le rendement que cet auteur accuse, environ 12 0/0, est sensiblement moitié de celui réalisé par la méthode des organomagnésiens.

Analyse. — Trouvé : S 0/0, 32.80; P. M., 191. — Calculé : S 0/0, 32.96 : P. M., 194.

Cette cétone est soluble dans les solvants organiques usuels, insoluble dans l'eau. Elle donne, bien entendu, la réaction bleue

(1) Grignard, *C. R.*, 1911, t. **152**, p. 388.
(2) Gattermann, *Berichte*, t. **18**, p. 3013.

caractéristique des indophénines avec l'isatine en milieu sulfurique.

La phénylhydrazone, préparée en chauffant la cétone en milieu alcoolique avec un excès d'acétate de phénylhydrazine est en aiguilles fusibles à 137°. Elle s'altère du reste très rapidement en donnant un produit huileux, brun noirâtre.

Naphtylthiénylcétone α $C^{10}H^{7}$-CO-$C^{4}H^{3}S$.
(α)

Ce composé, non signalé au moment où furent effectuées nos recherches, a été préparé comme la phénylthiénylcétone.

On peut isoler un produit huileux qui rectifié dans le vide donne une huile incolore, passant à 187-188° sous 25 mm. de pression et donnant à l'analyse.

Analyse. — Trouvé : S 0/0, 13.17 ; P. M., 267. — Calculé : S 0/0, 13.44 ; P. M., 262.

A l'air et à la lumière, cette cétone jaunit, puis noircit. Son odeur rappelle un peu celle de l'éthylthiénylcétone ; soluble dans les solvants organiques usuels, insoluble dans l'eau.

Naphtylthiénylcétone β $C^{10}H^{7}$-CO-$C^{4}H^{3}S$.
(β)

Obtenue comme la précédente. Elle se présente en aiguilles incolores verdissant rapidement à l'air et à la lumière et fondant à 87°. Très soluble dans l'alcool bouillant, beaucoup moins à froid, sa solubilité dans l'éther est du même ordre que sa solubilité dans l'alcool froid ; soluble dans la benzine, très peu soluble dans l'eau chaude.

Analyse. — Trouvé : S 0/0, 13.20 ; P. M., 258. — Calculé : S 0/0, 13.44 ; P. M., 262.

(Travail effectué à l'Institut Industriel du centre de la France, Clermont-Ferrand, 1913.)

N° 37. — Du rôle que la fonction végétale de la levure exerce sur le rendement en alcool, et d'une nouvelle interprétation du « pouvoir ferment » ; par M. L. LINDET.

(24.5.1918)

On ne saurait aujourd'hui traiter de la fermentation alcoolique sans tenir compte des deux fonctions de la levure : la fonction végétale, celle qui crée les cellules, qui préside à leur entretien et

à leur respiration, et la fonction zymasique, celle qui donne l'alcool et l'acide carbonique dans les proportions relatives établies par la formule de Gay-Lussac ; ces deux fonctions sont complémentaires vis-à-vis du sucre que l'une et l'autre détruisent simultanément, en sorte que si l'on admet, comme je l'ai indiqué dans une première note (1), que la glycérine, l'acide succinique, l'acide carbonique en excès, la levure elle-même, etc., représentent le poids du sucre décomposé par la première de ces fonctions, le complément du sucre disparu au cours d'une fermentation représente la seconde, et l'importance qu'elle possède et, par conséquent, le rendement en alcool (ce qui est le plus intéressant dans une fermentation alcoolique) se trouvent réglés par l'intensité de la vie végétale. La question du rendement (en supposant, bien entendu, les bouillons de culture exempts de ferments étrangers) revient donc à rechercher les causes qui font varier la quantité proportionnelle de sucre détruit par la fonction végétale de la levure.

Les résultats ci-dessous ont été obtenus en dosant l'alcool avec la plus grande exactitude (densité au flacon), et en ajoutant au chiffre obtenu la quantité correspondante d'acide carbonique ; la différence constitue ce que j'appellerai la « part de la fonction végétale » ou « part du végétal » (2), par opposition à la somme alcool et acide carbonique pour laquelle il convient de réserver le nom de « part de la fonction zymasique » ou « part de la zymase ».

Dans les expériences dont je vais présenter les résultats, j'ai toujours opéré sur 500 cc. de moût sucré, enfermé dans des ballons à fond plat de 1 litre ; le col de ces ballons était garni d'une bourre de coton et fermé par un bouchon portant un absorbeur à eau, afin de retenir les traces d'alcool qui pouvaient se volatiliser. La fermentation a donc toujours été anaérobie. Les moûts, sucrés à des teneurs variant entre 2.1 0/0 jusqu'à 15.7 0/0, comptées en glucose, étaient obtenus soit par une solution de sels, soit par une décoction de touraillons, soit par du jus de raisins. Les semences de levure employées, levure de bière, levure de vin, levure de cidre, m'ont été fournies par M. Kayser. La température de fermentation, maintenue par une étuve électrique, a

(1) *C. R.*, t. **164**, p. 58, et *Bull. Soc. chim.* (4), 1917, t. **21**, p. **41**.

(2) Dans ma première note, j'ai employé, pour exprimer la part de sucre que prend la fonction végétale, l'expression déchet de la fermentation, que je considère comme moins conforme aux faits.

toujours été de 28-30°, sauf dans deux cas qui seront signalés plus bas.

I. — *La part du végétal, prédominante au début de la fermentation, diminue progressivement, tandis que le rendement en alcool augmente, au fur et à mesure de la disparition du sucre.*

Placé en face de cette question du rendement en alcool, il me semble nécessaire d'appeler l'attention sur ce fait, signalé dans ma première note, que ce rendement varie constamment au cours de la fermentation ; relativement faible, au début, par rapport au sucre total consommé, il augmente progressivement, à chaque période considérée. C'est qu'en effet la quantité de sucre prélevée au début par la fonction végétale est au contraire maxima ; la levure, aux premières heures de la fermentation, forme la plus grande partie de ses cellules ; elle consomme beaucoup de sucre, parce qu'elle doit faire face à leur multiplication, à leur entretien, à leur respiration. Vers le milieu de la fermentation, la première de ces fonctions s'atténue, les autres restant sensiblement constantes ; aussi la quantité de sucre consommée par la fonction végétale diminue-t-elle, alors que le rendement en alcool s'élève puis, à la fin de la fermentation, la levure se plasmolyse, diminue de poids, et la part de la fonction végétale arrive à être négative (ce que nous expliquerons plus bas) fournissant une nouvelle augmentation de rendement alcoolique.

Dans l'expérience A, j'ai fait fermenter, suivant des conditions identiques (1), quatre bouillons de touraillons, sucrés à 10.5 0/0, ensemencés de levure de bière, et j'ai arrêté chacune des fermentations quand 26.4, puis 17.7, puis 24.8, puis 26.8, soit 95.7 0/0 du sucre avaient fermenté ; la part du végétal a été d'abord de 21.2 0/0, puis est tombée à 5.7 0/0, puis est devenue négative, tandis que le rendement en alcool s'est élevé de 40.4 à 52.3 0/0, chiffre de beaucoup supérieur à celui que fournit la théorie et qui n'est que de 51.1 0/0.

Cette constatation laisse supposer que le liquide renferme, en fin de fermentation un produit qui ne donne pas de réduction à la liqueur cupro-potassique, qui n'est donc pas du sucre, mais qui est susceptible de fournir de l'alcool ; la dégénérescence des

(1) Des prélèvements successifs dans un même liquide en fermentation risqueraient d'introduire des germes étrangers et de lui ouvrir un trop large accès d'air, ce qui modifierait les conditions anaérobies dans lesquelles j'ai voulu circonscrire mes expériences.

cellules mêmes est insuffisante pour expliquer de si fortes différences.

		A — Développement progressif. Touraillons : levure de bière.			
		1re journée.	2e journée.	3e journée.	4e et 5e journées.
Sucre consommé pour 100 du sucre introduit		26.4	17.7	24.8	26.8
Journées de fermentation		1.0	1.0	1.0	2.0
Pour 100 du sucre consommé.	Part de la zymase. Alcool.	40.4	48.3	52.9	52.3
	Part de la zymase. CO^2	38.4	46.0	50.4	49.8
	Part du végétal	21.2	5.7	(—3.3)	(—2.1)
	Levure formée	4.7	3.9	0.6	négatif
Sucre consommé par unité de levure.	Pouvr ferment	26.0	27.6	94.5	négatif
	Pouvr zymase	21.5	26.0	94.5	négatif
	Pouvr végétal	4.5	1.5	négatif	négatif
Pouvoir végétal pour l'unité de temps		4.5	1.5	négatif	négatif

D'ailleurs, j'ai, dans le même ordre d'idées, ensemencé les liquides résiduaires, provenant de la distillation des fermentations inachevées citées plus haut ; et, malgré une formation de levure représentant de 2.5 à 1.4 0/0 du sucre disparu, j'ai obtenu une production d'alcool variant de 50.0 à 50.7 0/0, chiffres qui dépassent de beaucoup les rendements que j'obtiens couramment dans les mêmes conditions.

En présence de ces faits, on est amené à considérer que le rendement final en alcool, qui est, dans le cas précédent, de 48.6 0/0, n'est que la moyenne des rendements de 40,4 à 52,3 0/0, successivement produits par une même levure prélevant pour son entretien des quantités de sucre sans cesse décroissantes.

Cette variation dans le prélèvement que la fonction végétale exécute, à tout moment de la fermentation, nous a obligé à ne pas arrêter les fermentations avant que 45 ou 50 0/0 du sucre aient disparu, et à ne pas les prolonger au-delà du terme où la levure commence à dégénérer et à perdre du poids ; car les raisonnements qui vont suivre et qui portent en partie sur le poids de la levure recueillie, auraient été entachés d'erreur. Nous avons fixé cette limite à la disparition de 65 à 70 0/0 du sucre introduit.

II. — *Pour une même quantité de sucre consommé, la part du végétal augmente et le rendement en alcool diminue en raison de la durée de la fermentation.*

Après les réserves que je viens de faire relativement aux rendements en alcool, je reprends l'étude de la fonction végétale de la levure.

La levure est semée dans un bouillon approprié ; les cellules se multiplient avec une difficulté relative.

Quatre éléments, qui sont d'ailleurs solidaires les uns des autres, permettent de mesurer cette difficulté relative : 1° Le rendement en levure 0/0 du sucre introduit; 2° La durée de la fermentation, qui est naturellement d'autant plus lente que le nombre de globules est plus petit ; 3° La quantité de sucre consommée par la fonction végétale, puisque, chaque jour, la levure est obligée de pourvoir à son entretien et à sa respiration ; 4° La quantité de sucre (complémentaire d'ailleurs) qui est consommée par la fonction zymasique, dans laquelle l'alcool représente environ la moitié. Donc moins il y a de levure, plus la fermentation se prolonge, plus la part de la fonction végétale est grande, moindre est le rendement en alcool. On voit dès lors que, pour la vie anaérobie du moins, le rendement en levure est parallèle au rendement en alcool, ce qui n'était pas admis.

Ces faits ne s'appliquent qu'aux conditions de vie anaérobie auxquelles j'ai soumis la levure; on sait, en effet, qu'en présence d'une forte aération, une partie de la levure se forme aux dépens de l'alcool.

J'ai donc été amené à faire une série d'essais méthodiques pour dégager les facteurs susceptibles de diminuer ou d'augmenter le rendement en levure, et, par le fait même, de ralentir ou d'activer la fermentation.

a) *Influence de la valeur alimentaire du bouillon de culture* (Tableau B). — J'ai ensemencé avec une même levure de bière trois bouillons de culture de même concentration en sucre à 10.5 0/0 ; l'un de ces bouillons était purement minéral, et l'azote nécessaire y était fourni par du sulfate d'ammonium ; l'autre était du jus de raisins, pauvre en matières azotées, et le troisième, du bouillon de touraillons (à 25 gr. de touraillons par litre), liquide qui est considéré, dans les laboratoires de microbiologie, comme le milieu le plus propice au développement de la levure. On constate que la quantité de levure produite (3.2, 2.9, 0.9 0/0) est d'au-

tant plus faible et que la fermentation se prolonge d'autant plus longtemps (2 jours 1/2, 3 et 11 jours) que le bouillon est moins alimentaire. La conséquence en est que la part du végétal augmente avec la durée de la fermentation (5.5, 6.9, 10.6 0/0 et que le rendement en alcool diminue (48.4, 47.7, 45.8 0/0).

		B. — Influence de la valeur alimentaire du bouillon. Levure de bière.		
		Bouillon de touraillons.	Jus de raisins.	Milieu minéral.
Sucre consommé pour 100 du sucre introduit		66.1	46.2	46.8
Journées de fermentation		2.5	3.0	11.0
Pour 100 du sucre consommé.	Part de la zymase. Alcool	48.4	47.7	45.8
	Part de la zymase. CO^2	46.1	45.4	43.6
	Part du végétal	5.5	6.9	10.6
	Levure formée	3.2	2.9	0.9
Sucre consommé par unité de levure.	Pouvoir ferment	31.2	34.5	111.0
	Pouvoir zymase	29.5	32.1	99.2
	Pouvoir végétal	1.7	2.4	11.8
Pouvoir végétal pour l'unité de temps.		0.7	0.8	1.1

b) *Influence de la concentration en sucre* (Tableau C). — J'ai montré (*C. R.*, **1912**, t. **155**, p. 790) que, dans les solutions sucrées concentrées, la levure perd, par plasmolyse, ses éléments organiques et surtout ses éléments minéraux et cesse de se reproduire ; il n'est donc pas étonnant qu'au fur et à mesure que l'on augmente la concentration en sucre (depuis 2.1 jusqu'à 15.7 0/0) d'un même bouillon de touraillons, ensemencé avec la même levure de bière ou la concentration en sucre (depuis 11.0 jusqu'à 14.5 0/0) d'un même jus de raisins, ensemencé avec la même levure de vin, on diminue le rendement en levure par rapport au sucre consommé 7.7, 5.5, 3.4, 2.9, 1.8 0/0. Pour atteindre le même niveau de consommation de sucre (ligne I), la levure met d'autant plus de temps (1 jour, 1 j. 1/2, 2, 3, 4 jours) que la concentration en sucre qui lui est offerte se trouve plus forte, et la part centésimale du végétal (de 6.3 à 7.5 0/0 devient plus importante au fur et à mesure qu'elle s'exerce dans un liquide plus concentré, et pendant un plus grand nombre de jours. Même observation à propos d'un jus de raisin à

	C. — Influence de la concentration en sucre.						
	Touraillons ; levure de bière.					Raisins ; levure de vin.	
	2.1 0/0.	4.2 0/0.	8.4 0/0.	10.5 0/0.	15.7 0/0.	11.0 0/0.	14.5 0/0.
Sucre consommé pour 100 du sucre introduit	53.9	59.8	55.8	57.9	58.8	59.4	64.6
Journées de fermentation	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	3.5	5.0
Pour 100 du sucre consommé. — Part de la zymase. — Alcool	48.0	48.0	47.7	47.5	47.4	48.4	48.1
Pour 100 du sucre consommé. — Part de la zymase. — CO^2	45.7	45.7	45.4	45.2	45.1	46.1	45.8
Pour 100 du sucre consommé. — Part du végétal	6.3	6.3	6.9	7.3	7.5	5.5	6.1
Pour 100 du sucre consommé. — Levure formée	7.7	5.5	3.4	2.9	1.8	2.1	1.2
Sucre consommé par unité de levure. — Pouvoir ferment	13.0	18.2	29.4	34.5	55.5	47.6	83.3
Sucre consommé par unité de levure. — Pouvoir zymase	12.2	17.0	27.4	32.0	51.3	45.0	78.2
Sucre consommé par unité de levure. — Pouvoir végétal	0.8	1.2	2.0	2.5	4.2	2.6	5.1
Pouvoir végétal pour l'unité de temps	0.8	0.8	1.0	0.8	1.0	0.7	1.0

14.5 0/0 de sucre inverti, et du même jus, amené à 11 0/0 de sucre inverti.

c) *Influence de la vigueur de la levure* (Tableau D). — Il est assez difficile de se rendre compte de la vigueur que la levure présente au moment où on l'ensemence ; j'ai cherché à réaliser trois degrés de vivacité en laissant, pour ainsi dire, la levure jeûner; j'ai, en effet, ensemencé une même levure de bière dans du bouillon de touraillons, soit introduit froid dans l'étuve encore froide, de façon à ne produire la température convenable à la fermentation qu'après 48 h. (n° 3) ; soit introduit, froid, dans l'étuve chauffée préalablement à 28-30° (n° 2), de façon à retarder de 24 h. le moment de la fermentation, soit enfin, chauffé à 28-30° et introduit dans l'étuve chauffée à cette température (n° 1), de façon que la fermentation se déclare presque immédiatement. Les fermentations ont mis, respectivement 2 (n° 1), 3 (n° 2) et 4 jours (n° 3), avec des quantités de levure en ordre décroissant en sens inverse, pour atteindre un niveau sensiblement égal, et les parts centésimales prélevées par le végétal (4.9, 6.7, 9.2 0/0) se sont montrées d'autant plus importantes et le rendement en alcool d'autant plus faible 46.4, 45.5, 44.3 0/0 que la fermentation avait été moins rapide.

			D. — Influence de la vigueur de la levure. Touraillons ; levure de bière.		
			I.	II.	III.
Sucre consommé pour 100 du sucre introduit			61.9	64.7	57.9
Journées de fermentation			2.0	3.0	4.0
Pour 100 du sucre consommé.	Part de la zymase.	Alcool	48.7	47.8	46.5
		CO^2	46.4	45.5	44.3
	Part du végétal		4.9	6.7	9.2
	Levure formée		3.6	2.7	2.6
Sucre consommé par unité de levure.	Pouvoir ferment		27.8	32.5	30.2
	Pouvoir zymase		26.4	30.0	26.7
	Pouvoir végétal		1.4	2.5	3.5
Pouvoir végétal pour l'unité de temps.			0.7	0.8	0.9

d) *Variation de la température de fermentation* (Tableau E). — Le maintien à 15-20°, et même à 10-12°, du liquide en fermen-

tation, au lieu de 28-30°, température à laquelle j'ai soumis toutes les autres expériences, a eu pour effet d'augmenter la durée de la fermentation dans la proportion de 4 à 8 jours dans le 1er cas et à 12 jours dans le second. Là encore le pourcentage de sucre détruit par la fonction végétale de la levure a augmenté en même temps que s'accumulaient les journées de fermentation, dans le sens contraire à la formation de l'alcool.

			E. — Influence de la température. Touraillons : levure de bière.		
			28-30°.	15-20°.	10-12°.
Sucre consommé pour 100 du sucre introduit			57.2	70.3	65.3
Journées de fermentation			4.0	8.0	12.0
Pour 100 du sucre consommé.	Part de la zymase.	Alcool	47.8	46.5	46.1
		CO^2	45.5	44.3	43.9
	Part du végétal		6.7	9.2	10.0
	Levure formée		2.0	1.9	2.2
Sucre consommé par unité de levure.	Pouvoir ferment		50.1	52.6	45.2
	Pouvoir zymase		46.7	47.8	40.7
	Pouvoir végétal		3.4	4.8	4.5
Pouvoir végétal pour l'unité de temps.			0.9	0.6	0.4

e) *Influence de la quantité de levure ensemencée* (Tableau F). — On peut imaginer que l'apport d'une quantité notable de levure est susceptible d'accélérer la fermentation ; cela est exact tant que cette quantité se borne à provoquer plus rapidement le réveil des globules ensemencés. Je l'ai constaté bien des fois quand j'ai eu la main lourde à l'ensemencement. Mais, quand on transplante la levure en masse, en ajoutant, comme je l'ai fait, dans 500 cc. de bouillon de touraillons, sucré à 10.5 0/0, des quantités de levure représentant de 0gr,3 à 1gr,4 (supposée sèche), on constate que la fermentation est très rapide, mais que, contrairement à ce qui a été dit plus haut, elle fournit pour la part de la fonction végétale un chiffre exagéré qui s'est élevé dans les expériences citées, à plus de 10 et 11 0/0, abaissant à 45 0 0 le rendement en alcool. Pour expliquer cette anomalie, il faut considérer que cette masse de levure est beaucoup trop importante pour que chacun de ses globules puisse être appelé à exécuter le travail zymasique; cette masse respire, se désassimile et s'alimente pour son propre

compte, comme le ferait un végétal que l'on ensemencerait dans un liquide nutritif. Cette remarque condamne le procédé très empirique des « pieds de cuve » où la quantité de levure ensemencée, préparée d'avance, est souvent surabondante ; si la fermentation est plus rapide, elle détruit plus de sucre. La même remarque au contraire permet de considérer comme meilleur le procédé dit des « cuves en coupage » ou des « cuves nourrices » suivant lequel la levure, se développant dans une cuve au sortir de laquelle elle se déverse constamment dans une autre cuve, où la fermentation s'achève, ne se multiplie que proportionnellement à ses besoins.

			F. — Influence de la quantité de levure ensemencée. Touraillons ; levure de bière.		
			I.	II.	III.
Sucre consommé pour 100 du sucre introduit			67.2	52.9	64.1
Journées de fermentation			2.0	2.0	2.0
Pour 100 du sucre consommé.	Part de la zymase.	Alcool	45.5	45.6	45.4
		CO^2	43.3	43.4	43.2
	Part du végétal		11.2	11.0	11.4
	Levure formée		4.6	4.7	8.4
Sucre consommé par unité de levure.	Pouvoir ferment		21.6	21.2	11.6
	Pouvoir zymase		19.2	18.9	10.2
	Pouvoir végétal		2.4	2.3	1.4
Pouvoir végétal pour l'unité de temps.			1.2	1.2	0.7

f) *Influence de la race de levure* (Tableau G). — Celle-ci ne semble pas avoir l'influence qu'on lui prête trop souvent. J'ai fait fermenter du bouillon de touraillons avec trois levures différentes, levure de bière, levure de vin, levure de cidre, et, pour un même niveau de destruction de sucre et la même concentration, j'ai obtenu des résultats comparables.

			G. — Influence de la nature des levures. Touraillons.		
			Levure de vin.	Levure de cidre.	Levure de bière.
Sucre consommé pour 100 du sucre introduit			57.2	64.6	46.2
Journées de fermentation			4.0	2.5	3.0
Pour 100 du sucre consommé.	Part de la zymase.	Alcool	47.8	47.5	47.7
		CO^2	45.5	45.2	45.4
	Part du végétal		6.7	7.3	6.9
	Levure formée		2.0	2.7	2.9
Sucre consommé par unité de levure.	Pouvoir ferment		50.1	37.0	34.5
	Pouvoir zymase		46.7	34.3	32.1
	Pouvoir végétal		3.4	2.7	2.4
Pouvoir végétal pour l'unité de temps.			0.8	1.1	0.8

III. — *Ces observations apportent une nouvelle forme à la notion du pouvoir ferment.*

Dans ma première note où j'appelais déchet ce que j'appelle aujourd'hui part de la fonction végétale ou part végétale, j'ai fait remarquer l'intérêt qu'il y a à rapporter le chiffre centésimal à l'unité de levure. En réalité, il s'agit là d'une partie de ce que Pasteur a appelé *pouvoir ferment*, préoccupé qu'il était de montrer quelle quantité de sucre peut détruire un gramme de champignon.

Aujourd'hui, en présence de la nécessité de distinguer les deux fonctions biologiques de la levure, le pouvoir ferment doit représenter la somme du *pouvoir végétal* et du *pouvoir zymase*, c'est-à-dire ce que l'unité de levure peut détruire de sucre pour se former, s'entretenir, respirer, secréter la glycérine, l'acide succinique, etc., et ce que cette même unité de levure peut détruire de sucre pour former de l'alcool et de l'acide carbonique dans les limites de la formule de Gay-Lussac.

Or si on examine, principalement sur les tableaux B et C, les chiffres donnés par les deux avant-dernières lignes, on constate (ce que l'on connaissait d'ailleurs pour la somme de chacun d'eux (ligne précédente) que le pouvoir zymase et le pouvoir végétal sont d'autant plus élevés que la quantité de levure formée est plus

faible ; ce phénomène peut s'expliquer en admettant que la zymase est un déchet de la vie végétale de la levure ; elle est prédominante chaque fois que la fonction végétale se prolonge, c'est-à-dire chaque fois que, par suite des circonstances, excès de concentration, défaut d'alimentation, etc., la levure se développe peu.

Schutzenberger a, le premier, reproché à cette notion du « pouvoir ferment », que Pasteur a introduit dans la science, de ne pas tenir compte du temps que l'unité de levure met à transformer le sucre et il avait proposé une nouvelle notion : « l'énergie du ferment ». Ce qui a été dit ci-dessus tend à prouver la valeur de cette observation, et l'on peut, en examinant la dernière ligne du tableau précédent, arriver à une conclusion intéressante.

Laissons de côté les deux premiers chiffres de la dernière ligne du tableau A qui se rapportent à des débuts de fermentation et suivons tous les autres exemples, dans lesquels la consommation de sucre a représenté entre 45 et 70 0/0 du sucre introduit, même ceux qui sont relatifs aux transplantations de levure. Tous les chiffres de cette ligne, sauf les deux derniers du tableau E, sont compris entre 0.7 et 1.2, c'est-à-dire voisins de l'unité, quel que soit le nombre, très varié, des journées de fermentation, de 1 jour à 11 jours.

Il ne s'agit pas, bien entendu, de dire que la quantité de sucre consommée par la fonction végétale est proportionnelle au temps, puisqu'au début elle est prédominante et que, par conséquent, le prélèvement par la fonction végétale est moindre le 2e jour que le 1er, le 3e que le 2e ; mais, quand les conditions extérieures condamnent la fermentation à être lente, la poussée des premières 24 heures, c'est-à-dire de la grosse formation de levure est moins intense ; la courbe des consommations reste au-dessous de celle qui gagne plus vite le même niveau et, en réalité, l'aire comprise entre ces courbes augmente avec le temps. Cette observation permet simplement de conclure que, dans les conditions de mes expériences, l'unité de levure a absorbé, pour sa fonction végétale, autant de fois son poids de sucre qu'elle a mis de jours pour consommer de 45 à 70 0/0 du sucre qui lui a été procuré.

Il n'y a pas lieu de tenir compte de l'exception signalée au tableau E ; les deux dernières expériences, faites à basse température, ne sont pas comparables aux précédentes, faites à 28-30°. La levure s'entretient et respire dans des conditions plus précaires et alors dépense peu.

IV. — *La matière azotée de la levure.*

La variabilité de la teneur en matières azotées de la levure, telle qu'elle résulte des nombreuses analyses publiées, montre que les auteurs n'ont pas tenu compte des conditions dans lesquelles ils ont fait les prélèvements.

A la suite d'un ensemencement dans un liquide alimentaire, les globules de levure se développent d'abord lentement, puis en mouvement accéléré, puisque chaque cellule mère donne naissance à une cellule fille jusqu'au moment où la prolifération baisse parce que baisse également l'approvisionnement alimentaire. Le travail lent du début et l'abondance de nourriture permettent à la levure de se gorger de matières azotées, dont j'ai vu la teneur s'élever jusqu'à 71.9 0/0 ; puis la multiplication des globules se produit, chaque cellule fille recevant la matière azotée de la cellule mère avant d'en assimiler de nouvelles quantités pour son propre compte. Une levure prélevée au moment où le moût n'avait perdu que 35 0/0 de son sucre, renfermait 52.2 0/0 de matières azotées, sa teneur tombait à 47.8 0/0 quand 68.7 0/0 du sucre avaient disparu. Dans une autre expérience, celle qui est relatée au tableau A, j'ai obtenu les teneurs suivantes en matières azotées : 66.2, 60.8, 56.6, 53.4 0/0, ce qui, en tenant compte des poids de levure, montre qu'entre 1 et 2 la levure a gagné 42 0/0 de matière azotée, 10 0/0 entre 2 et 3, mais a perdu, entre 3 et 4, 13 0/0 de matière azotée qui, par plasmolyse, a passé dans les liquides résiduaires.

Ce phénomène se retrouve quand on transplante en masse la levure, recueillie d'une fermentation préalable, soit interrompue en pleine marche, soit poussée jusqu'à épuisement de la levure.

Si le milieu où se fait cette transplantation est très nutritif, comme le bouillon de touraillons, les nombreuses cellules se reproduisent rapidement; elles poussent un peu comme les plantes étiolées, prenant leur carbone au sucre du moût, mais n'ayant pas le temps de faire des réserves azotées. La teneur en matières azotées des levures recueillies après transplantation et reproduction tombait de 64.5 à 60.7, de 55.4 à 48.3, de 50.8 à 43.5, indiquant que l'ancienne levure a cédé à la nouvelle, 9.7, 11.5, 14.5 0/0 de sa matière azotée.

Il semble cependant que, si on reproduit la même expérience, non plus avec une levure active, mais avec une levure épuisée par 15 jours d'inanition, celle-ci se reconstitue avec plus de vigueur et fait, pour ainsi dire, son plein de matières azotées,

pour dépasser même la teneur qu'elle possédait au moment de sa transplantation (42.9 à 46.6).

Quand le moût de transplantation est au contraire peu alimentaire (bouillons salins), la nouvelle reproduction est lente ; la levure a le temps de constituer ses réserves et la teneur en matières azotées augmente ; dans deux expériences parallèles des précédentes, faites par la transplantation d'un même lot de levure, mais sur moûts salins, j'ai vu les teneurs en matières azotées passer de 64.5 à 67.0 0/0. Il en est de même des levures formées en milieu froid (tableau E) : 65.5 0/0 de matières azotées au lieu de 56.6 0/0.

Le cas de transplantation le plus intéressant est celui où 1.385 gr. de levure (supposée sèche) ont été transplantés sur de l'eau pure sucrée à 10 0/0. Dans ce cas, la levure n'avait, pour se développer, que le sucre et les réserves apportées par la levure mère ; celle-ci s'est multipliée dans la proportion de 1 à 0.44, quantité inférieure à celle des témoins, bien entendu, mais qui n'est cependant pas négligeable, elle avait apporté assez de zymase pour fournir, dans le même temps, presque autant d'alcool que les témoins. La matière azotée contenue dans la levure transplantée s'est retrouvée tout entière dans la levure totale recueillie; cette expérience confirme celle que Pasteur avait faite avec une méthode différente, mais à propos de laquelle il ne concluait que timidement, à savoir que la cellulose de la levure peut se former aux dépens du sucre (*Ann. de Ph. et de Ch.* (3), 1860, t. **58**, p. 411).

V. — *Conclusions.*

1° La portion centésimale de sucre que la fonction végétale détruit par rapport à celle que la fonction zymasique transforme en alcool et acide carbonique est prédominante au début et diminue progressivement au fur et à mesure que s'achemine la fermentation ;

2° Pour une même quantité de sucre consommé, cette proportion centésimale augmente, tandis que le rendement d'alcool diminue, en raison de la lenteur avec laquelle se forme la levure, et, de ce fait, avec la lenteur de la fermentation, et cette lenteur trouve ses conditions favorables dans une alimentation insuffisante, dans une concentration en sucre excessive, dans un défaut de vigueur de la levure ensemencée, dans une température dont la levure peut souffrir, etc. La levure transplantée en masse assure la rapidité de la fermentation ; mais le distillateur entretient

ainsi inutilement la vie et la respiration de cellules qui ne trouvent pas place au travail zymasique. La race de levure ne paraît pas avoir d'influence;

3° La notion du « pouvoir ferment » doit comprendre deux facteurs : le *pouvoir zymase* ou pouvoir ferment proprement dit, et le *pouvoir végétal*. Tous deux sont d'autant plus élevés que la levure s'est formée en quantités moindres. Si on tient compte de l'unité de temps pour l'action de l'unité de levure vis-à-vis du sucre, dans l'exercice de ses deux fonctions, on se trouve entraîné à conclure que, quand la levure est parvenue à détruire de 45 à 70 0/0 du sucre introduit, le poids de sucre que la levure utilise pour former un poids de levure donné, a été sensiblement le même, quand on a fait varier les conditions de l'expérience, ou que, dans le cas actuel, la levure a consommé, pour sa vie végétale, autant de fois son poids de sucre qu'elle a mis de jours à soutenir sa vie fermentative ;

4° La levure, au début, présente la teneur maxima en matières azotées, puis, au fur et à mesure que le bouillon s'épuise, celle-ci s'abaisse jusqu'au moment où, la fermentation étant arrivée aux 2/3 environ de sa course, la levure se plasmolyse. Les cellules de levure se remplissent d'une quantité d'autant plus grande de matières azotées que la fermentation a été plus lente.

N° 38. — Sur le dosage de P^2O^5 à l'état de phosphomolybdate d'ammonium ; par M. A. VILLIERS.

(23.5.1918.)

Dans une note parue récemment dans le *Bulletin* (4), t. **23**, p. 147, M. J. Clarens admet que la composition du précipité molybdique est trop variable pour que l'on puisse doser avec précision P^2O^5 par pesée du précipité. Il a été démontré plusieurs fois qu'il n'en est pas ainsi. J'ai moi-même fait voir, en collaboration avec Fr. Borg (*Bull. Soc. chim.* (3), t. **9**, p. 486 ; 1893) qu'en se plaçant dans des conditions faciles à réaliser, on obtenait un précipité renfermant une proportion constante, soit 3.728 0/0 de P^2O^5 et cela malgré la présence de sels étrangers, sauf de proportions considérables de Al et de Fe. Nous avons dit comment, en présence de ces derniers, on pouvait doser exactement P^2O^5 après précipitation par le réactif molybdique.

M. J. Clarens propose de déterminer la proportion de P^2O^5 en dosant l'azote ou l'ammoniaque contenu dans le précipité. Cette

modification ne me paraît pas avantageuse, car ces corps n'y entrent que dans la proportion infime de 2.2 ou de 2.7 0/0.

Le procédé serait surtout défectueux si l'on faisait un simple dosage azotométrique par l'hypobromite de soude, ainsi que l'indique M. Clarens. Des appareils tels que les uréomètres et calcimètres peuvent donner des résultats suffisants pour l'urée de l'urine ou le CO^2 des calcaires, mais non pour le dosage d'un corps tel que P^2O^5, dosage qui doit généralement être fait avec précision. Quant au dosage exact de NH^3 dans le précipité molybdique, il amènerait une grande complication, tout en donnant des résultats certainement moins exacts que la pesée de ce précipité formé dans des conditions convenables.

N° 39. — Sur le dosage de l'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique par pesée du chlorure d'ammonium ; par M. A. VILLIERS.

(23.5.1918.)

Nous avons étudié, M. Dumesnil et moi (*Bull. Soc. chim.* (3), t. **23**, p. 253 ; 1900), le procédé de dosage de l'ammoniaque et de l'azote ou inversement, de l'acide chlorhydrique, par pesée de NH^4Cl et nous avons constaté qu'il était d'une exactitude absolue et applicable même au dosage de traces d'ammoniaque ou d'azote assez faibles pour que les résultats que l'on obtiendrait par la méthode acidimétrique ou alcalimétrique soient de l'ordre des erreurs expérimentales.

M. Auger (*Séance* du 22 mars 1918), a indiqué les résultats de ses observations sur ce procédé de dosage et a constaté que dans les conditions que nous avons indiquées, il donnait des résultats exacts. Cependant il accompagne cette observation d'une autre absolument en contradiction avec la première.

Le procédé de dosage par pesée de NH^4Cl suppose qu'aucune décomposition ou volatilisation de ce sel ne se produit à la température de la dessiccation. Nous le desséchons à 105°. Or, M. Auger a cru constater comme d'autres avant lui, que NH^4Cl est *très nettement volatil à 100° et même à 90°* dans un vase plat de verre ou de platine. Il est vrai qu'il ajoute que dans un vase conique *les pertes par évaporation du sel sont nulles après plusieurs heures de chauffe au B.-M.*

Personne n'admettra qu'un sel très nettement volatil à 90° dans un vase plat, cesse de l'être dans un vase conique au B.-M. Si la

première assertion était exacte, il faudrait renoncer au procédé de dosage par pesée, ce qui serait regrettable, étant donnée l'importance du dosage de l'azote et de l'ammoniaque. Le dosage acidimétrique serait plus exact et plus rapide.

Or, nous avons constaté qu'après avoir évaporé une solution de chlorure d'ammonium et desséché complètement le résidu, le poids en restait absolument constant, si l'on continuait à chauffer à 105° pendant 3 jours et 3 nuits, ce qui permet de regarder NH^4Cl comme un sel fixe à 105° et *a fortiori* à 100° et à 90°.

L'erreur commise par ceux qui ont cru constater la volatilité du sel à 100° ne peut s'expliquer que de deux manières. Ou bien, ils ont eu affaire à un sel ammoniacal impur contenant des bases organiques à l'état de chlorhydrates dissociables, ou bien, ils ont pris pour une volatilisation de NH^4Cl une perte d'eau par évaporation, et c'est ce qui nous paraît le plus probable, car la détermination de l'eau interposée dans les cristaux est une opération qui donne lieu à bien des mécomptes en chimie analytique (1).

Si, en effet, on chauffe vers 100°, non plus le résidu d'évaporation d'une solution de sel ammoniac, résidu qui se forme à 100° en une couche très mince de cristaux extrêmement petits, mais des cristaux plus volumineux de ce sel, on constate qu'il semble se produire une perte presque indéfinie. Cela tient à la lenteur avec laquelle s'élimine l'eau d'interposition et la chose est encore plus marquée avec des cristaux de chlorure de sodium, sel qui cependant ne commence à se volatiliser qu'à une température bien supérieure à celle à laquelle commence la dissociation de NH^4Cl. Mais si l'on compare les pertes successives, on constate qu'elles vont en décroissant, jusqu'à ce que l'eau soit enfin totalement évaporée, ce qui peut ne se produire qu'après un temps très considérable.

Je terminerai en remarquant, comme l'a fait M. Auger, avec lequel je suis d'accord sur ce point, que l'on peut abréger la durée de la dessiccation et depuis longtemps nous terminons ainsi le dosage : la liqueur, acide dans le cas du dosage de N ou de NH^3, ou alcaline dans le cas du dosage de HCl est d'abord évaporée à siccité au B.-M., dans une capsule, pour éviter l'altération de l'étuve par HCl ou NH^3 ; puis le résidu est repris par quelques gouttes d'eau et transvasé avec l'eau de lavage, non pas dans un

(1) C'est ainsi que dans le vide sec, la dessiccation du résidu d'évaporation de la solution d'un corps tel que le sucre de canne n'est pas encore complète au bout de 2 ans, tandis que l'eau d'interposition d'une matière telle que le beurre est éliminée en totalité après 3 à 5 jours.

vase conique, mais dans un petit vase cylindrique à précipité, et chauffé dans une étuve réglée à 105°; il suffit de prolonger la dessiccation pendant 5 à 6 heures après l'évaporation de l'eau. Pourvu que le sel ne grimpe pas jusqu'en haut des parois du vase, le résultat sera exact, quelle que soit la forme du vase qui n'influe que sur la vitesse d'évaporation de l'eau.

N° 40. — Sur le dosage de l'azote par le procédé Kjeldahl; par M. A. VILLIERS et Mᵉ A. MOREAU-TALON.

(23.5.1918)

On sait combien sont nombreuses les modifications qui ont été indiquées pour le procédé Kjeldahl et le nombre des travaux qui sont encore publiés sur ce sujet montre que l'on n'a pas encore pu arriver à le rendre d'une application générale. A l'acide sulfurique destiné à transformer l'azote des substances organiques en sulfate d'ammoniaque, on a proposé d'ajouter un assez grand nombre de substances pour rendre cette transformation plus complète.

On devra, en premier lieu, éviter les oxydants énergiques qui peuvent déterminer une destruction de l'ammoniaque, dans des proportions variables suivant la concentration, la température et la durée des opérations.

Cette réserve faite, une première condition doit être réalisée. L'azote dégagé doit être tout entier à l'état d'ammoniaque, et non, comme cela a lieu souvent, en proportions plus ou moins grandes, à l'état d'amines, dont le dosage alcalimétrique se fait avec plus ou moins d'inexactitude et dont la présence empêche d'employer le procédé de dosage par pesée à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque. Par suite de la formation de ces amines, on obtient ainsi un résultat trop fort et qui du reste n'est pas constant, les chlorhydrates de ces amines étant plus facilement dissociables que NH^4Cl. Si même cette dissociation est poussée assez loin et si la proportion des amines est assez grande, le poids du résidu peut, dans certains cas, devenir plus faible que celui que l'on aurait eu s'il ne s'était pas dégagé d'azote à l'état d'amines.

Il est facile de vérifier si le résidu est constitué par du chlorhydrate d'ammoniaque pur. Il suffit de contrôler l'un par l'autre les deux résultats donnés par la pesée du résidu et par le dosage du chlore dans ce résidu. Ces résultats, calculés en azote, doivent être concordants, si le résidu est constitué par NH^4Cl pur.

Cette condition est nécessaire, mais n'est pas toujours suffisante, et même lorsqu'il ne se dégage pas d'amines, un certain nombre de corps azotés ne laissent pas dégager la totalité de leur azote à l'état d'ammoniaque ; mais on doit chercher à la réaliser afin de rendre le procédé applicable au plus grand nombre possible de corps. C'est le résultat que nous avons dû nous contenter d'obtenir, après avoir, dans de nombreux essais, cherché vainement à rendre la méthode d'une application plus générale.

Dans les deux procédés les plus usités, on ajoute à l'acide sulfurique soit du mercure, soit du sulfate de potasse, le premier paraissant déterminer une action catalytique du sulfate de mercure, le second permettant d'opérer à une température supérieure à celle de l'ébullition de l'acide sulfurique.

Chacun de ces deux procédés est en défaut dans certains cas et peut donner des résultats très erronés. Tantôt, on obtient des nombres trop faibles, quoique concordants entre eux, suivant que l'on dose d'après le poids du résidu ou d'après le poids du chlore, ce qui montre que l'azote s'est bien dégagé à l'état d'ammoniaque sans amines, mais non tout entier à l'état d'ammoniaque ; tantôt les nombres donnés par le poids du résidu et le dosage du chlore sont eux-mêmes discordants, ce qui montre qu'une partie de l'azote s'est dégagée à l'état d'amines.

Nous avons constaté que certains corps qui donnaient ainsi des résultats inférieurs aux résultats théoriques peuvent au contraire dégager la totalité de leur azote à l'état d'ammoniaque, lorsqu'on combine les deux procédés et que, dans tous les cas, même si l'azote ne se dégage pas tout entier à l'état d'ammoniaque, cette ammoniaque est complètement exempte d'amines, comme le montre la concordance des résultats calculés d'après le poids du résidu et le dosage du chlore.

La matière est attaquée à feu nu par 30 cc. d'acide sulfurique et 20 gr. de sulfate de potasse, avec addition d'un peu de pierre ponce grossièrement pulvérisée. On chauffe en tenant le ballon incliné, et modérant le feu au début, de manière à éviter que la mousse ne pénètre dans le col du ballon ; puis on porte à l'ébullition. On prolonge l'action de la chaleur jusqu'à décoloration ou très faible coloration, et, même en cas de décoloration, on chauffe 2 heures. (Si l'on a dû ajouter de l'eau en même temps que la substance organique, on la chasse par ébullition, et l'on continue à chauffer 2 heures après que cette eau a été évaporée).

Après refroidissement partiel, on ajoute 1 gr. de mercure. On chauffe doucement, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de SO^2. On

porte à l'ébullition que l'on maintient au moins un quart d'heure, et même au delà, tant qu'il ne se produit pas de soubresauts trop violents. On continue comme dans le procédé ordinaire au mercure, en recueillant les portions distillées dans un excès d'acide chlorhydrique dilué, chassant l'excès d'acide en évaporant à sec au B.-M. dans une capsule de porcelaine, reprenant par un peu d'eau que l'on évapore avec l'eau de lavage dans un petit vase à précipité dans une étuve réglée à 105°. Après évaporation de l'eau, on continue à chauffer 5 ou 6 heures; cette dessiccation peut du reste être prolongée plus longtemps sans inconvénient. Après refroidissement dans un dessiccateur, on pèse le résidu, puis on le redissout dans l'eau et l'on y dose le chlore par pesée, ou, d'une manière plus rapide, volumétriquement avec une solution titrée d'azotate d'argent avec du chromate de potasse comme indicateur. Les deux résultats sont calculés en azote et doivent être concordants.

Voici un certain nombre de résultats obtenus avec des corps pour lesquels le dosage de l'azote par les procédés au sulfate de potasse seul ou au mercure donnent des résultats plus ou moins défectueux :

	Calculé 0 0.	Trouvé d'après le poids de NH^4Cl.	Trouvé d'après le dosage de Cl.
Chlorhydrate de monométhylamine	20.74	21.02	20.64
— diméthylamine	17.17	17.16	17.14
— triméthylamine	14.65	14.89	14.50
Aniline	15.05	14.97	15.15
Acétanilide	10.37	10.26	10.29
Orthotoluidine	13.08	13.13	13.12
Pyridine	17.72	17.66	17.66
Codéine	4.68	4.42	4.41
Chlorhydrate de morphine	3.72	3.73	3.65
Strychnine	8.38	8.58	8.40

Mais certains corps, tels que l'antipyrine, le pyramidon, ont donné des résultats trop faibles, bien que le résidu soit encore constitué par NH^4Cl pur. C'est ainsi que l'antipyrine a donné 12.35 par la pesée de NH^4Cl et 12.25 par le dosage de Cl, au lieu de 14.89.

Ces exceptions paraissent assez rares et nous pensons que la méthode de Kjeldahl ainsi modifiée doit donner des résultats exacts dans la plupart des applications pratiques que l'on a si souvent l'occasion de faire (analyse des substances alimentaires,

engrais, etc.). Il est loin d'en être ainsi lorsqu'on fait ces dosages par les procédés ordinaires, ainsi qu'il est facile de s'en convaincre rien que par l'aspect que présente souvent le résidu déliquescent provenant de l'évaporation du chlorhydrate et qui diffère beaucoup de celui que l'on obtient lorsque l'on a recours à la fois au sulfate de potasse et au mercure, constitué, dans ce cas, par NH^4Cl pur.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

La constante oryoscopique de l'heptachloropropane asymétrique; J. BOESEKEN et **J. BENEDICTUS** (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **37**, p. 121-129; 2.1918). — La constante cryoscopique de l'heptachloropropane asym. $CCl^3.CCl^2.CHCl^2$, a été trouvée de 120. Les hydrocarbures, les chlorures, les amines, les éthers oxydes et les éthers sels se comportent normalement. Les acides forment avec le solvant des produits d'addition équimoléculaires. Les alcools montrent aussi une anomalie; à très grande dilution, le poids moléculaire est presque normal, mais il augmente vite avec la concentration. P. CARRÉ.

L'influence de quelques oxyacides sur la conductibilité électrique de l'acide borique; J. BOESEKEN et **H. KALSHOVEN** (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **37**, p. 130-143; 2.1918). — La conductibilité électrique de l'ac. borique a été déterminée, en présence des ac. glycolique, β-phényl-α-oxypropionique, β-phényl-β-oxypropionique, diglycolique, pyruvique et oxalique. Dans tous les cas il se forme des complexes fortement acides; les complexes des ac. oxalique et pyruvique sont, en solution diluée, plus dissociés que les boro-complexes des α-oxyacides. Il est possible que l'ac. oxalique forme des boro-complexes seulement avec les molécules non dissociées. P. CARRÉ.

L'influence de quelques dérivés de l'azote sur la conductibilité électrique de l'acide borique; J. BOESEKEN, W. STURM et **G. GOETTSCH** (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **37**, p. 144-161; 2.1918). — La conductibilité électrique de l'ac. borique n'est pas sensiblement modifiée par les substances qui renferment un groupe

-NH.CO-. Le glycocolle forme un boro-complexe, mais l'augmentation de la conductibilité n'est que peu prononcée; il est donc en grande partie dissocié. L'alloxane est un acide très faible; $K_{25} < 5 \times 10^{-9}$; en solution aq. elle se déc. avec formation d'un acide plus fort; elle ne forme pas de boro-complexe. Pour l'ac. dialurique $K = 6 \times 10^{-5}$; sa conductibilité diminue rapidement, probablement à cause de son oxydation en alloxane; il ne forme pas de boro-complexe. L'alloxantine se dissocie, en sol. aq., en ac. dialurique et alloxane; le premier est rapidement oxydé; elle n'exerce pas d'action positive sur la conductibilité de BO^3H^3. Le glycol de l'ac. urique élève légèrement la conductibilité de BO^3H^3.

P. CARRÉ.

L'influence de quelques α-oxyacides sur la conductibilité électrique de l'acide borique; J. BOESEKEN, J. WEISFELT, J. SPEK, Chr. v. LOON et **G. GOETTSCH** (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **37**, p. 165-178; 2.1918). — L'ac. α-oxycaprylique forme comme les autres acides α-hydroxylés avec l'acide borique des complexes à grande conductibilité électrique. L'ac. glycérique exerce, sur la conductibilité de l'ac. borique, une influence anologue à celle des ac. α-hydroxylés; l'OH β n'élève pas la conductibilité. L'ac. dioxymaléique doit être envisagé en sol. aq. comme ac. di-α-hydroxylé et non comme acide oxycétonique; la déc. de cet acide est retardée par l'ac. borique. L'augmentation de conductibilité de l'ac. borique sous l'influence de l'ac. gluconique est plus marquée qu'en présence des autres acides α-hydroxylés; l'ouverture de la chaîne lactonique peut-être suivie au changement régulier de la conductibilité, elle s'accélère en même temps que l'augmentation de la concentration des ions H.

P. CARRÉ.

L'influence de l'acide borique sur la conductibilité de quelques α-oxyacides optiquement actifs et sur celle de leurs racémates; J. BOESEKEN et **L. A. van der ENT** (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **37**, p. 179-183; 2.1918). — La mesure de la conductibilité de l'ac. borique en présence des ac. amygdaliques *d* et racém., et des ac. tartriques-*d* et racém., montre que l'influence de l'ac. racémique sur la conductibilité de l'ac. borique est égale à celle de son composant actif.

P. CARRÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 28 JUIN 1918.

Présidence de M. C. POULENC, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre non résidant :

M. Paul ROBIN, pharmacien, 27, rue du Centre, à Tournus (Saône-et-Loire).

Est proposé pour être membre résidant :

M. JUSTIN-MUELLER, président de l'Association française des Anciens élèves de l'Ecole de Chimie de Mulhouse, 96, boulevard Péreire, Paris, présenté par MM. MARQUIS et VALEUR.

Un pli cacheté (n° 232) a été déposé par M. CHENARD à la date du 18 juin 1918.

Un pli cacheté (n° 233) a été déposé par MM. BOUGAULT et ROBIN à la date du 28 juin 1918.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Etude du Bacillus amaracrylus (*ferment de l'amertume des vins*), *agent de déshydratation de la glycérine*, par M. E. Voisenet.

M. HALLER fait part à la Société dans les termes suivants de la mort de M. GUARESCHI, professeur à l'Université de Turin :

Une dépêche, reçue ces jours derniers, m'a annoncé la mort du professeur I. GUARESCHI, directeur de l'Institut de Chimie de l'Université de Turin.

Un des vétérans et un des représentants les plus autorisés de la chimie italienne, le regretté défunt a laissé des travaux nombreux dans la partie de la science à laquelle il avait consacré son labeur et sa haute intelligence.

Ses recherches proprement dites, qu'il a poursuivies avec une continuité inlassable jusqu'au commencement de la guerre, ont spécialement porté sur la Chimie organique et en particulier sur les amides et les imides, sur la thialdine, sur le podophyllin, sur le groupe de la naphtaline et de l'acide phtalique, sur divers acides strychnine-sulfoniques, sur des dérivés de l'éther cyanacétique et de l'hydantoïne, sur les bases pyridiques, hydropyridiques et hydroquinoléiques, etc., etc.

Son œuvre ne s'est pas bornée à des études originales. Doué d'une érudition profonde en tout ce qui concerne la chimie et les sciences connexes, M. I. Guareschi a encore publié un commentaire de Chimie pharmaceutique en 3 volumes et diverses monographies sur des savants italiens ou d'origine italienne. Nous ne citerons que celles consacrées à Avogadro, à Malagutti et à Selmi où l'auteur met en relief la part qui revient à ses compatriotes dans le mouvement scientifique du siècle dernier.

Depuis le début des hostilités, M. Guareschi, après avoir stigmatisé l'usage barbare que faisait l'ennemi commun des gaz et des produits noeifs, s'est consacré entièrement à la recherche des moyens destinés à protéger nos troupes alliées contre les effets délétères et toxiques de ces produits et nous communiquait généreusement le résultat de ses consciencieuses investigations.

Avec M. Guareschi disparaît une belle figure, un esprit pénétré de la noblesse de sa tâche de savant et de professeur, et un des représentants les plus respectés de la chimie italienne.

Sur la séparation et le dosage de la magnésie.

Les recherches de MM. Nicolardot et Dandurand ont porté sur les six meilleures méthodes proposées et utilisées pour la séparation et le dosage de la magnésie en présence des alcalis fixes. Il résulte de ces recherches que la meilleure d'entre elles est celle au phosphate d'ammoniaque. Il faut éviter toutefois l'emploi d'un trop grand excès de phosphate ammoniacal quand le dosage des alcalis doit être exécuté. La méthode à la baryte lui est à peu près comparable au point de vue de la précision à la condition d'opérer sur les chlorures. Vient ensuite la méthode Schaffgotsch. Les

méthodes à la chaux, à l'acide oxalique ou à l'oxyde de mercure sont à rejeter.

Sur les éthers-oxydes d'hydrates de cétones.

M. Bougault continue l'exposé de ses recherches sur les dérivés des éthers-oxydes d'hydrate de cétone (voir Séance du 24 janvier 1913).

L'acide bibasique (I) traité par l'anhydride acétique donne un anhydride auquel il semble naturel d'attribuer la formule (II).

(I) $C^6H^5.CH^2.CH^2.C.CO^2H$ — O — $C^6H^5.CH^2.CH^2.C.CO^2H$

(II) $C^6H^5.CH^2.CH^2.C.CO$ — O — O — $C^6H^5.CH^2.CH^2.C.CO$

Cependant l'étude de cet anhydride conduit à lui donner une formule asymétrique (III), de manière à mettre en relief la pré-

(III) $C^6H^5.CH^2.CH=C$——CO — O — $C^6H^5.CH^2.CH^2$-$C(OH).CO$

sence d'un H acide révélé par les propriétés inattendues de cet anhydride. Ce corps, en effet, se comporte comme un acide monobasique donnant en particulier un éther méthylique (P. F. 54°), susceptible de régénérer l'anhydride par saponification.

D'autres réactions appuient cette manière de voir ; en particulier, les essais comparés de réduction effectués avec l'acide (I) et l'anhydride (III). Tandis que l'acide bibasique n'est pas attaqué par l'amalgame de sodium, l'anhydride est réduit et donne un acide bibasique (P. F. 167°) répondant à la composition d'un acide di(phényléthyl) succinique :

$C^6H^5.CH^2.CH^2.CH.CO^2H$
|
$C^6H^5.CH^2.CH^2.CH.CO^2H$

Sur un polymère du camphre, le dicamphre.

M. Guerbet a étudié l'action à chaud du méthylate de sodium sur le camphre.

Quelle que soit la température de chauffe entre 100° et 180°, le produit principal de la réaction est un nouveau dicamphre fusible

à 195°, de pouvoir rotatoire $\alpha_D = +64°54'$ stéréoisomère du dicamphre déjà obtenu par M. Oddo et que M. Guerbet nomme l'*isodicamphre*. Il a pour formule $C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH—CH\\ |\quad\quad |\\ CO\quad CO\end{matrix}\right\rangle C^8H^{14}$.

Ce composé se transforme lentement en camphre à la température de 250°; il donne une monoxime fusible à 159-160°, une dioxime fusible à 235°, un dérivé monobromé fusible à 132°, un dérivé bibromé lusible à 161°. Oxydé par l'acide azotique étendu, il se transforme en acide camphorique.

Si l'on effectue la réaction du méthylate de sodium sur le camphre à la température de 180°, il se produit, en même temps que l'isodicamphre et divers composés dont M. Guerbet poursuit l'étude, une petite quantité du *bornylène-camphre* $C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}C=\!=C\\ |\quad\quad |\\ CO\quad CO\end{matrix}\right\rangle C^8H^{14}$ qu'il a découvert antérieurement dans les résidus de la préparation de l'acide campholique par le procédé de Montgolfier.

SÉANCE DU VENDREDI 12 JUILLET 1918.

Présidence de M. ANDRÉ, *vice-président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résidant :

M. JUSTIN-MUELLER, président de l'Association française des anciens élèves de l'Ecole de chimie de Mulhouse, 96, boulevard Pereire, Paris.

Est proposé pour être membre non résidant :

M. VIGOGNE, chimiste à la Société A. Chiris, villa des Tilleuls, route de Fréjus, à Cannes, présenté par MM. SATIE et BOUDOUARD.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Le Chimiste et sa situation sociale; contribution au programme de la formation du chimiste, de M. Justin-Mueller.

Experimentelle Studien über Quecksilberhydrosole die aus metallischem Quecksilber hergestellt sind, de M. Ivar Nordlund.

Contribution à l'étude du remplacement du platine dans les appareils à électrolyse.

Le prix de plus en plus élevé du platine a incité MM. Nicolardot et Boudet à réduire le plus possible son emploi dans les laboratoires. Les alliages d'or, la silice ou le quartz fondus peuvent être substitués dans bien des cas au platine ; mais, en électrolyse, il est difficile de trouver un alliage ou un métal aussi peu attaquable que l'est le platine, pour la confection d'électrodes et en particulier des anodes.

Dans le cas des cathodes, la solution est relativement simple. Toutefois les alliages inattaquables aux acides comme le tantiron, l'or et l'aluminium (qui résiste assez bien à l'acide nitrique) ne conviennent pas. Le cuivre a été proposé, il peut rendre des services ; mais, s'il est avantageux de l'employer pour le dosage du zinc, il est ennuyeux pour les dosages de cuivre d'avoir une cathode qui change de poids et qui se sulfure facilement. En tout cas, il est impossible de songer à l'une des solutions précitées par la construction des anodes.

La solution qui, jusqu'ici, a paru la meilleure à MM. Nicolardot et Boudet consiste à utiliser pour cathode un alliage d'or suffisamment résistant au point de vue mécanique et inattaquable par l'acide nitrique. Le même alliage peut servir pour la confection de l'anode à la condition de le protéger contre l'oxydation anodique par un dépôt très léger de platine. Ce dépôt de platine résiste, quand l'alliage sous-jacent n'est pas attaquable ; il ne suffit pas à lui seul, pour protéger l'alliage contre l'attaque par l'acide nitrique, si l'alliage employé ne résiste pas à l'action de cet acide.

Action du benzylate de soude sur l'éther malonique.

MM. Haller et Minguin, ayant chauffé de l'éther malonique avec du benzylate de soude à 200-210°, ont obtenu, après lavage à l'eau du produit, un liquide insoluble dont le fractionnement a fourni du benzylacétate de benzyle, du dibenzylacétate de benzyle et du carbonate de benzyle. La solution aqueuse contenait du benzylacétate de sodium.

Avec l'acétate d'éthyle, ils ont obtenu du benzylacétate de benzyle et un peu d'allocinnamate de benzyle.

Dosage des sucres aldéhydiques par l'iode en milieu alcalin. Application aux extraits de quelques plantes.

MM. Colin et Liévin ont étudié les plantes à inuline au point de vue de la teneur en glucose et lévulose des sucs hydrolysés en se servant de la méthode à l'iode de M. Bougault. Cette méthode donne des résultats comparables à ceux du polarimètre, sauf dans certains cas, en particulier celui des feuilles d'aunée et de chicorée, où il est impossible d'enlever par défécation tous les principes oxydables différents des sucres.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 41. — Sur l'arséniure d'argent. — I. Essai de réduction de l'arséniate d'argent par l'aldéhyde formique; par MM. Enrique V. ZAPPI et Juan L. LANDABURU.

(26.1.1918)

Ayant eu besoin pour d'autres investigations d'un arséniure d'argent de formule Ag^3As, nous avons tenté de le préparer suivant le procédé de M. Descamps (1) qui est le seul qui ait étudié ce composé. Il indique la réduction du AsO^4Ag^3 par le CNK, en conditions telles que nous n'avons pas pu arriver à l'arséniure $AsAg^3$, après plusieurs tentatives. Alors nous décidâmes d'essayer la réduction du AsO^4Ag^3 par le formol en solutions acides ou ammoniacales.

Partie expérimentale.

Nous avons divisé ainsi nos expériences :

1° Action directe du formol sur l'arséniate d'argent solide;

2° Action à chaud, du formol sur la solution ammoniacale de l'arséniate d'argent;

3° Action à froid, du formol sur la solution ammoniacale de l'arséniate d'argent.

(1) Descamps, *C. R.*, 1875, t. **86**, p. 1022 et 1065.

1° *Action directe du formol sur l'arséniate d'argent solide.*

On prit :

AsO^4Ag^3 (1).....	2^{gr}
Formol au 40 0/0.....	9^{cc}

La proportion de formol est 10 fois celle théoriquement nécessaire pour la réduction; on alla, depuis, jusqu'à 50 fois.

Après 15 jours de contact, l'arséniate ne paraît pas être changé. Si l'on chauffe alors jusqu'à 80° dans un bain-marie, l'arséniate se fonce et on aperçoit de petites écailles argent. Mais, malgré cela, la réduction est presque insignifiante, car la composition du AsO^4Ag^3 est peu altérée.

Analyse. — $0^{gr},2273$ d'arséniate donnèrent $0^{gr},2124$ de AgCl et $0^{gr},0727$ de $As^2O^7Mg^2$. — Trouvé : Ag 0/0, 70.33; As 0/0, 15.44. — Calculé pour AsO^4Ag^3 : Ag 0/0, 69.96 ; As 0/0, 16.20.

2° *Action à chaud du formol sur la solution ammoniacale de l'arséniate d'argent.*

L'arséniate d'argent est soluble dans l'ammoniaque et cette solution réagit avec dégagement de chaleur si on l'additionne de formol.

Bien que cet échauffement peut être du en totalité à la réaction du NH^3 sur le formol, avec formation d'hexaméthylènetétramine, la précipitation d'une poudre noire et la formation d'un miroir d'argent sur les parois du vase où s'effectue l'opération, indiquent que l'arséniate d'argent a pris aussi sa part dans la réaction.

On a mis dans un ballon :

AsO^4Ag^3.....	$10^{gr},24$
NH^3 à 23° B.....	60^{cc}

qu'on chauffe sur un bain-marie à 60-70° et qu'on additionne alors de 120 cc. de formol à 40 0/0. La réaction se produit avec ébullition du liquide et le précipité qui se forme est lavé 5 fois, par centrifugation, avec de l'eau distillée et mis à sécher dans le vide, sur SO^4H^2 et P^2O^5.

On obtient ainsi $9^{gr},08$ d'une substance noir-rougeâtre, insoluble dans l'eau, partiellement soluble dans l'ammoniaque et que l'eau

(1) L'arséniate d'argent a été préparé par précipitation d'une solution de $AsO^4(NH^4)^3$ par un excès de NO^3Ag; rapidement lavé par centrifugation et séché à 130°. Par dosages de Ag et As on établit sa pureté.

oxygénée décompose en lui redonnant la couleur rouge de l'arséniate d'argent. Le SO^4H^2 le décompose sans dégagement de gaz arséniés.

Elle contient Ag, As, C, O et H et les proportions où ces éléments se trouvent permettent de lui donner une composition représentée par $2AsO^4Ag^2$, Ag.

Analyse. — 1gr,1678 donnèrent 1gr,1284 de AgCl et 0gr,3496 de $As^2O^7Mg^2$. — 1gr,3126 donnèrent 0gr,0081 de CO^2. — Trouvé : Ag 0/0, 72.72 ; As 0/0, 14.46. C 0/0, 0.16; relation $\frac{As}{Ag} = \frac{1}{5.03}$. — Calculé pour $2AsO^4Ag^3$, Ag; Ag 0/0, 73.10; As 0/0, 14.52; relation $\frac{As}{Ag} = \frac{1}{5.03}$.

En agitant la substance avec une solution de NH^3, celle-ci s'empare de l'AsO^4Ag^3 et laisse comme résidu Ag.

Analyse. — 1gr,0371 par agitation dans l'NH^3, pendant 5 heures donnèrent 0gr,0999 de résidu insoluble. La solution évaporée donna 0gr,9322 d'une poudre rouge (AsO^4Ag^3). — Trouvé : soluble dans NH^3 0/0, 89,88; insoluble dans NH^3 0/0, 9.63. — Calculé pour $2AsO^4Ag^3$, Ag : soluble dans NH^3 0/0, 89,56; insoluble 0/0 10.44.

On s'assura que la poudre rouge obtenue par l'évaporation de la solution ammoniacale était du AsO^4Ag^3 par son analyse :

Analyse. — 0gr,2993 donnèrent 0gr,2772 de AgCl et 0gr,0988 $As^2O^7Mg^2$. — Trouvé : Ag 0/0, 69.70; As 0/0, 15.94; relation $\frac{As}{Ag} = \frac{1}{4.37}$. — Calculé pour AsO^4Ag^3 : Ag 0/0, 69.96; As 0/0, 16.20; $\frac{As}{Ag} = \frac{1}{4.37}$.

3° *Action à froid du formol sur la solution ammoniacale de AsO^4Ag^3.*

Si l'on répète l'expérience précédente en refroidissant fortement les substances qui réagissent, on obtient des produits dont la composition oscille autour de celle indiquée : $2AsO^4Ag^3.Ag$, et qui contiennent, en plus, du formol.

On a pris :

AsO^4Ag^3	11gr,97
NH^3 à 23° B.	40cc

qui sont refroidis à — 10° dans un ballon et additionnés lentement de 50 cc. de formol aussi refroidi à — 10°. La réaction s'opère lentement et il se précipite une poudre noire, qui est lavée par centrifugation et séchée dans le vide sur SO^4H^2 et P^2O^5. Son poids

est de 10gr,69 et elle conserve toujours l'odeur de formol. Contient Ag, As, C, O, H.

Analyse. — 0gr,6371 donnèrent 0gr,5904 de AgCl et 0gr,1835 de $As^2O^7Mg^2$; 0gr,0601 donnèrent 0gr,0396 de CO^2. — Trouvé : Ag 0/0, 69.75; As 0/0, 13.91; relation $\frac{As}{Ag} = \frac{1}{5.014}$.

Si l'on calcule le C trouvé comme formol, et on retranche son poids de celui de la substance analysée, on a : Trouvé : Ag 0/0, 71.57; As 0/0, 14.27; relation $\frac{As}{Ag} = \frac{1}{5.01}$. — Calculé pour $2\,AsO^4Ag^3$, Ag : Ag 0/0, 73.10; As 0/0, 14.52; relation $\frac{As}{Ag} = \frac{1}{5.03}$.

En essayant d'éliminer tout le formol, on chauffe la substance à 250-260° sous 20-22 mm. de pression, pendant 2 heures et on put observer la sublimation de beaux cristaux, très réfringents, que l'analyse démontre être de l'acide arsénieux.

Analyse. — 0gr,0699 donnèrent 0gr,1088 de $As^2O^7Mg^2$. — Trouvé : As 0/0, 75.17. — Calculé pour As^2O^3 : As 0/0, 75.74.

La substance chauffée devint plus claire et son analyse donna :

Analyse. — 0gr,7482 donnèrent 0gr,7110 de AgCl et 0gr,2223 de $As^2O^7Mg^2$. — Trouvé : Ag 0/0, 72.12; As 0/0, 14.35; relation $\frac{As}{Ag} = \frac{1}{5.02}$. — Calculé pour $2\,AsO^4Ag^3$; Ag : Ag 0/0, 73.10; As 0/0, 14.52; relation $\frac{As}{Ag} = \frac{1}{5.03}$.

La solution d'ammoniaque lui extrait de l'arséniate d'argent et laisse un résidu de Ag.

On chauffa de nouveau la substance, en vue de la décomposer, à 300-305° sous 20-22 mm. de pression, pendant 6 heures, mais on n'obtint qu'une nouvelle sublimation de As^2O^3, en un résidu d'une couleur ocre qui n'était point l'arséniure d'argent :

Analyse. — 0gr,8654 donnèrent 0gr,8528 de AgCl et 0gr,2392 de $As^2O^7Mg^2$. — Trouvé : Ag 0/0, 74.14; As 0/0, 13.34; relation $\frac{As}{Ag} = \frac{1}{5.55}$. — Calculé pour $AsAg^3$: Ag 0/0, 81.25; As 0/0, 18,75; relation $\frac{As}{Ag} = \frac{1}{4.37}$.

Pour finir, on mit une portion de ce résidu ocre dans un tube de verre infusible et on chauffa jusqu'au rouge clair. Le résidu fondit et on obtint une masse fragile d'une couleur noir-grisâtre.

Analyse. — 0gr,3724 donnèrent 0gr,3706 de AgCl et 0gr,0800 de $As^2O^7Mg^2$. — Trouvé : Ag 0/0, 74.90; As 0/0, 10.37; relation $\frac{As}{Ag} = \frac{1}{7.22}$.

Conclusion. — L'arséniate d'argent est très faiblement réduit en argent métallique par l'action du formol à chaud.

L'arséniate d'argent dissous dans l'ammoniaque est réduit par le formol avec précipitation de produits dont la composition oscille autour de la formule $2\,AsO^4Ag^3$, Ag.

Ces composés chauffés perdent continuellement de l'As^2O^3. On ne put dans aucun cas, constater la formation de l'arséniure d'argent $AsAg^3$.

Juillet 1916.

Instituto de Química del Departamento Nacional de Higiene, Buenos-Aires.

N° 42. — Action du magnésium et du zinc sur la dichlorométhylarsine; par M. Enrique V. ZAPPI.

(26.1.1918)

En décomposant par l'eau le résidu de la réaction de la dichlorométhylarsine sur le dérivé magnésien du 1.5 dichloropentane, on peut observer le dégagement de gaz arsénié qui semble être de la méthylarsine (1). Cette réaction pouvant indiquer à première vue la formation d'un composé de Grignard de la dichlorométhylarsine, j'ai effectué une série d'expériences pour mettre en lumière ce fait intéressant et j'ai pu vérifier qu'il n'y a pas formation d'un tel dérivé magnésien, et que toute la réaction est due uniquement à la décomposition de la dichlorométhylarsine par le magnésium, en présence de l'eau, réaction que le zinc est aussi capable de produire.

Partie expérimentale.

Action du magnésium sur la dichlorométhylamine, en présence de l'éther.

On prit :

CH^3AsCl^3 (1 mol.)	gr 1,76 (2)
Magnésium (2 mol.)	0,552
Éther anhydre	25cc

qu'on chauffa à l'ébullition pendant 3 heures dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, sans pouvoir observer ni réaction, ni dissolution appréciable du magnésium, ni dégagement de gaz.

(1) Zappi, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 19, p. 290.
(2) Zappi, *An. Soc. Quim. Argentina*, 1915, t. 3, p. 447.

Une partie de l'éther, évaporée, laisse un résidu de dichlorométhylarsine qui n'est pas décomposée par l'addition d'une partie d'eau. Par contre, la partie qui est restée dans le ballon avec le magésium se décompose rapidement par l'eau, avec production de gaz arsénié.

Action du magnésium sur la dichlorométhylarsine en présence de l'eau.

Dans un ballon muni d'un tube à brome et d'un dispositif pour recueillir les gaz, on mit :

	gr
CH^3AsCl^3 (1 mol.)	4,80
Magnésium en râpures (1 mol.)	0,73

On ajouta par le tube à brome 20 cc. d'eau, ce qui produisit une violente réaction avec dégagement de gaz et précipitation d'une poudre rouge vif.

On put obtenir ainsi : un gaz A; une substance rouge B; des eaux résiduelles C qu'on examinera séparément.

Gaz A. — Gaz incolore, d'une odeur alliacée, insoluble dans l'eau. Combustible avec production de CO^2, oxydable à l'air avec production de fumées blanches.

Réduit le NO^3Ag ammoniacal et faiblement l'acide iodique. Il est absorbé par NO^3H, et la solution ne possède pas les réactions de AsO^4H^3, tandis que le résidu provenant de l'évaporation de la solution nitrique donne les réactions de l'acide monométhylarsénique.

La composition du mélange gazeux est : CH^3AsH^2, 33 0/0; H^2, 60.0 0/0; CH^4, 2.6 0/0; N^2, 4.0 0/0.

Si l'on effectue l'expérience avec de petites portions de réactifs, l'oxygène de l'air qui remplit les appareils absorbe la méthylarsine et on n'obtient qu'un mélange de CH^4, H^2, O^2 et N^2.

Substance rouge B. — Séparée par filtration des eaux résiduelles C, lavée par ébullition dans de l'eau acidulée avec SO^4H^2 (pour dissoudre le Mg qui n'aurait pas réagi) lavée avec l'eau et séchée dans le vide sur SO^4H^2, elle change sa couleur rouge vif primitive et se fonce de plus en plus jusqu'à devenir violette.

Elle est douée d'une odeur nauséabonde; fond et se volatilise sans laisser résidu et en donnant d'abondantes fumées de As^2O^5. L'acide nitrique l'oxyde. Projetée dans de l'acide bouillant, elle s'enflamme et la solution évaporée laisse un résidu qui possède les réactions de l'acide monométhylarsénique, et point celles de AsO^4H^3.

Par ces réactions, il semble que ce corps est le méthylarsenic d'Auger (1), ce qui se confirme par le dosage du C et du As.

Analyse. — 0gr,5871 donnèrent 0gr,2839 de CO^2; 0gr,4250 donnèrent 0gr,7318 de $As^2O^7Mg^2$. — Trouvé : C 13.18 0/0; As 83.15 0/0; H 3,67 0/0. — Calculé pour (CH^3As C 13.33 0/0; As 83,35 0/0; 3,35 0/0.

Eaux résiduelles C. — Cette eau contient du $MgCl^2$ et ne donne pas les réactions de AsO^4H^3.

Conclusions. — Le Mg n'agit pas directement sur la dichloro-méthylarsine en présence de l'éther anhydre et il n'est pas capable d'en former le dérivé magnésien.

En présence de l'eau, il y a une réaction violente, avec formation de CH^3AsH^2, H^2, CH^4 et précipitation de méthylarsenic $(CH^3As)^x$.

Le zinc est capable de produire les mêmes réactions.

Juin 1916.

Instituto de Química del Departamento Nacional de Higiene, Buenos-Aires.

N° 43. — Sur de nouveaux sels de la As-diméthylarsépédine; par MM. Enrique V. ZAPPI et Juan L. LANDABURU.

(26.1.1918)

Nous présentons ici des nouveaux sels de la base arséniée décrite antérieurement (2).

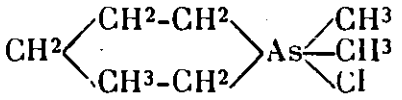
Partie expérimentale.

La préparation générale de tous ces sels a été la saturation d'une solution de l'hydrate de As-diméthylarsépédine (3), faiblement colorée par de la phénolphtaléine, avec l'acide dont on voulait obtenir le sel. La solution résultante était évaporée sur de l'acide sulfurique et quelques barreaux de Na(OH) et, comme la plupart de ces sels sont très hygroscopiques, on terminait la dessiccation sur de l'anhydride phosphorique.

Dans aucun cas on n'employa le vide pour accélérer le séchage, parce que ce procédé aurait décomposé partiellement les sels.

(1) Auger, *C. R.*, 1904, t. **138**, p. 1705, 1709.
(2) Zappi, *Bull. Soc. chim.* (4), 1916, t. **19**, p. 289.
(3) *Idem.*, p. 298.

Chlorométhylate de As-méthylarsépédine.



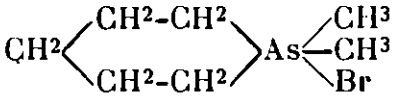
$C^7H^{16}AsCl$ P. M. = 210,54

Solide blanc, cristallin, inodore, très hygroscopique; soluble dans l'eau en donnant une solution neutre, qui possède les réactions caractéristiques des chlorures.

F. 237° avec décomposition complète.

Analyse. — 0gr,0779 donnèrent 0gr,0522 de AgCl. — Trouvé : Cl 0/0, 16.58. — Calculé pour $C^7H^{16}AsCl$: Cl 0/0, 16.84.

Bromométhylate de As-méthylarsépédine.



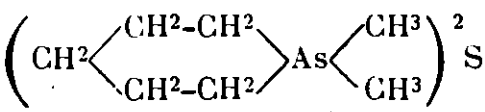
$C^7H^{16}AsBr$ P. M. = 255,08

Solide blanc, un peu hygroscopique, dont la solution de réaction neutre possède les réactions des bromures.

F. 277-280° avec décomposition complète.

Analyse. — 0gr,2436 donnèrent 0gr,1790 de AgBr. — Trouvé : Br 0/0, 31.27. — Calculé pour $C^7H^{16}AsBr$: Br 0/0, 31.34.

Sulfate de As-diméthylarsépédine.



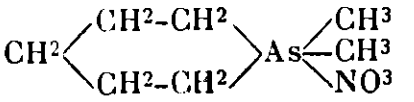
$C^{14}H^{32}O^4SAs$ P. M. = 446,24

Solide blanc, inodore, assez hygroscopique, soluble dans l'eau, en donnant une solution neutre au tournesol et qui donne un précipité avec les sels de Ba.

F. 232° avec décomposition.

Analyse. — 0gr,0600 donnèrent 0gr,0320 de SO^4Ba. — Trouvé : SO^4 0/0 21.94. — Calculé pour $C^{14}H^{32}O^4SAs$: SO^4 0/0, 21.52.

Nitrate de As-diméthylarsépédine.



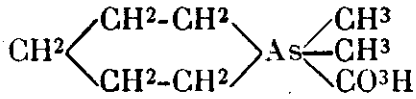
$C^7H^{16}NO^3As$ P. M. = 237,09

Solide, d'une couleur faiblement jaunâtre, assez hygroscopique; la solution réduite par le Zn et SO^4H^2, cède tout son N à l'état de NH^3.

Son P. F. n'est pas bien net autour 260°.

Analyse. — 0gr,2037 donnèrent 0gr,0411 de NH^3. — Trouvé : N 0/0, 5.69. — Calculé pour $C^7H^{16}O^3NAs$: N 0/0, 5.90.

Carbonate acide de As-diméthylarsépédine.



$C^8H^{17}O^3As$ P. M. = 236,09

En faisant passer un courant de CO^2 en excès, à travers une solution de l'hydrate de As-diméthylarsépédine, on observe qu'elle perd l'alcalinité à la phénolphtaléine, tout en restant faiblement alcaline au tournesol. La solution évaporée sur P^2O^5, laisse un résidu qui se peut pulvériser, d'une couleur blanche sale à odeur désagréable de méthylarsépédine. Très hygroscopique : sa solution est décomposée par les acides avec dégagement de CO^2, et précipite les sels de Ag et de Fe, comme le ferait un carbonate alcalin.

F. 156-157° avec décomposition.

Analyse. — 0gr,2220 donnèrent 0gr,0406 de CO^2. — Trouvé CO^2 0/0 18.28. — Calculé pour $C^8H^{17}O^3As$: CO^2 0/0 18.63.

Juin 1916.

Instituto de Química del Departamento Nacional de Higiene, Buenos-Aires.

N° 44. — Synthèse d'alcools dans la série du thiophène ; par V. THOMAS et V. COUDERC.

(8.5.1918).

L'un de nous a montré que l'iodure de thiényle était susceptible de réagir sur le magnésium avec formation d'organo-magnésiens possédant les propriétés générales des organo-magnésiens de la série benzénique (1).

Nous avons étudié et généralisé la réaction de l'iodure de thiénylmagnésium sur les cétones et préparé un certain nombre d'alcools thiophéniques.

Diphénylthiénylcarbinol $\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}>C(OH)-C^4H^3S$.

Ce composé se forme très régulièrement par l'action de la benzophénone sur l'iodure de thiénylmagnésium (1). Nous l'avons

(1) V. Thomas, *Bull.* (4), 1909, t. 5, p. 730.

obtenu également avec un rendement de 72 0/0 par condensation de l'iodure de phénylmagnésium sur le phénylthiénylcétone.

Il paraît se condenser avec le chlorhydrate d'aniline en milieu acétique en donnant des feuillets incolores dont l'étude se poursuit.

Phényldithiénylcarbinol $\begin{matrix} C^4H^3S \\ C^4H^3S \end{matrix}\!\!>C(OH)\text{-}C^6H^5$.

Ce corps résulte de la condensation de la thiénylphénylcétone avec l'iodure de thiénylmagnésium. Cette condensation s'effectue avec un fort dégagement de chaleur. Des produits de la réaction, on peut isoler un corps fondant à 90° se présentant comme le précédent sous forme de lamelles hexagonales ou de grosses aiguilles prismatiques. Il s'altère à l'air et à la lumière encore plus facilement que lui, et comme lui, il se dissout en jaune dans les acides forts SO^4H^2,NO^3H,HCl. Les acides faibles, comme l'acide acétique, l'acide valérianique ne produisent pas la coloration. Nous reviendrons ultérieurement sur ce point particulier sur lequel l'un de nous a déjà attiré l'attention.

Le phényldithiénylcarbinol est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, insoluble dans l'eau.

Le rendement de la condensation est en chiffres ronds de 50 0/0.

Analyse. — Trouvé : S 0/0, 23.1 ; P. M. 266. — Calculé : S 0/0, 23.5 ; P. M., 272.

Essai de condensation de l'iodure de thiénylmagnésium avec le benzile.

L'organomagnésien a été préparé avec 1/5 de molécule de C^4H^3SI pour 1/5 de molécule de magnésium ; la condensation a été faite avec 1/5 de molécule de benzile.

Par évaporation, la couche éthérée a laissé déposer une matière résineuse de couleur jaune, qui, par entraînement à la vapeur d'eau surchauffée, nous a permis de recueillir dans le distillat des aiguilles incolores fondant à 56°.

Les eaux de lavage ont été également entraînées à la vapeur d'eau ; elles laissent distiller un produit fondant à 55-56° identique au précédent.

Par dissolution dans l'alcool et purillcation au noir animal, on obtient finalement de longues aiguilles incolores fondant à 56° et dont le poids moléculaire a été trouvé de 285. Malheureusement nous n'avons pu procéder à l'analyse de ce composé. Toutefois,

tout nous porte à croire qu'il est constitué par de la thiénylphénylbenzoïne $\begin{matrix}C^6H^5\\C^4H^3S\end{matrix}>C(OH).CO.C^6H^5$ (poids moléculaire 294).

(Travail effectué à l'Institut Industriel du centre de la France, Clermont-Ferrand, 1913.)

N° 45. — Sur l'α-oxycinchonine; par M. E. LÉGER.

(12.6.1918)

En chauffant, à reflux, pendant 48 heures, une solution de sulfate basique de cinchonine dans quatre fois son poids d'un mélange à poids égaux d'eau et de SO^4H^2, Jungfleisch et moi (1) avons obtenu, en même temps que plusieurs isomères de la cinchonine, deux bases que nous avons considérées comme des produits d'oxydation de cet alcaloïde.

A ces deux bases, qui ont même composition, nous avons donné les noms d'α et de β oxycinchonine.

A l'époque à laquelle remonte notre travail (1887), l'étude de la constitution de la cinchonine était à peine ébauchée, tandis qu'aujourd'hui cette constitution est établie avec une quasi certitude. Nous pensions que l'OH de la cinchonine était de nature phénolique et que l'O des oxycinchonines devait faire partie d'un second OH également phénolique, introduit dans la molécule par le moyen d'un dérivé sulfoné formé transitoirement.

Mon étude récente concernant l'action de HBr sur la cinchonine (2), m'a fait songer à soumettre les oxycinchonines α et β à l'action du même réactif. Je pensais que, si l'opinion émise par Jungfleisch et moi était exacte, je devais obtenir des bases hydrobromées différentes de l'hydrobromocinchonine, renfermant notamment un O en plus que cette dernière. J'ai pensé également à soumettre les oxycinchonines à l'action de SO^4H^2 étendu de son poids d'eau, selon la méthode employée autrefois par Jungfleisch et moi. J'espérais obtenir ainsi de nouvelles oxycinchonines.

La première partie de ces études a porté sur l'α-oxycinchonine.

Action de l'acide bromhydrique sur l'α-oxycinchonine.

1re Expérience. — 10 gr. d'α-oxycinchonine furent chauffés pendant 8 h. à 110° avec 100 gr. de HBr à 50 0/0 (dens. 1,515) et

(1) *C. R.* t. **105**, p. 1255; t. **106**, p. 68; t. **108**, p. 952 et *Soc. Chim.* (nouvelle série), t. **49**, p. 743.

(2) *Soc. Chim.* (4), t. **23**, p. 133.

quelques décigr. de phosphore rouge. Après ce temps, aucun dépôt ne s'étant formé, j'ai distillé dans le vide les deux tiers de l'acide, ce qui amena le dépôt de 7 gr. de cristaux prismatiques incolores; ceux-ci furent recueillis le lendemain, lavés à l'alcool absolu.

L'eau-mère acide, remise à l'étuve à 110°, fournit après un nouveau séjour de 8 h., $3^{gr},85$ de cristaux qui furent réunis aux premiers. En distillant dans le vide l'eau-mère acide de ces derniers cristaux, on obtient un liquide sirupeux qui, additionné d'un peu d'eau, fournit une troisième fraction de cristaux sous forme d'un précipité cristallin (poids $1^{gr},35$). Rendement total $12^{gr},20$.

Purifié comme le bibromhydrate d'hydrobromocinchonine (1), le bibromhydrate peu soluble dans HBr étendu s'est montré identique à ce bibromhydrate d'hydrobromocinchonine.

Les cristaux ont, dans les deux cas, même aspect, même solubilité dans l'eau ou l'alcool à 50°, ils sont anhydres.

Analyse. — HBr salifiant. — Trouvé : 30.52. — Calculé : 30.17.

Pouvoir rotatoire. — $0^{gr},2987$ de subst. séchée à 110°, en dissolution dans 15cc, d'eau, ont donné, à 16°, pour $l=2$ décim. $a=+5°,73$, d'où $\alpha_D=+143°,8$.

Ce sel, soumis à une nouvelle cristallisation systématique dans l'alcool à 50°, en éliminant la première fraction de cristaux, a donné $\alpha_D=+147°$, dans les mêmes conditions expérimentales.

Rappelons que les valeurs trouvées pour le bibromhydrate d'hydrobromocinchonine se rangent entre $+145°$ et $+149°,1$.

De l'eau-mère bromhydrique d'où s'est séparé le bibromhydrate d'hydrobromocinchonine, j'ai pu retirer : 1° l'apocinchonine ; 2° la δ-cinchonine, ces deux bases en très taible quantité; 3° la cinchonirétine.

Pensant que la longue durée de cette expérience (16 h.) avait peut-être eu pour effet de transformer la presque totalité de l'α-oxycinchonine en hydrobromocinchonine, je l'ai répétée en limitant sa durée à 3 h.

2° Expérience. — Comme dans la première expérience, 10 gr. d'α-oxycinchonine ont été mis en œuvre. Après distillation dans le vide de la plus grande partie de HBr, j'obtins seulement $4^{gr},70$ de bibromhydrate d'hydrobromocinchonine, au lieu de $12^{gr},20$ obtenus la première fois. Par contre, les bases formées en même temps étaient plus abondantes ; elles furent isolées de la façon suivante.

(1) *Soc. Chim.* (4), t. 23, p. 134.

L'eau mère bromhydrique du bibromhydrate d'hydrobromocinchonine fut concentrée dans le vide en consistance de sirop clair, on ajouta 5 cc. d'eau, ce qui provoqua la séparation d'une petite quantité de bibromhydrate d'hydrobromocinchonine. Le lendemain, ce précipité cristallin fut séparé par filtration sur amiante et le mélange basique contenu dans l'eau mère précipité par NaOH.

En reprenant ce mélange basique par l'alcool et étendant la solution de son volume d'eau, on sépare une base cristallisée *a*.

L'eau mère hydroalcoolique de *a* est concentrée dans le vide de façon à chasser l'alcool; il se dépose une base poisseuse *b* peu colorée.

Traitement de a. — Ce produit est constitué par un mélange d'apocinchonine et d'α-oxycinchonine non attaquée. On le transforme en chlorhydrate basique. Il se dépose un sel peu soluble ($2^{gr},45$) qu'une seconde cristallisation permet d'obtenir pur : c'est du chlorhydrate basique d'α-oxycinchonine ainsi que l'indique sa faible solubilité dans l'eau froide et son pouvoir rotatoire.

Pouvoir rotatoire. — $0^{gr},1502$ de subst. additionnés de 1 mol. de HCl, soit $3^{cc},7$ de HCl $n/10$ et eau q. s. pour former 15 cc. ont donné, à 16°, pour $l = 2$ décim. $a = +3^{\circ},50$, d'où $\alpha_D = +174^{\circ},75$.

Jungfleisch et Léger (1) ont trouvé, dans les mêmes conditions $\alpha_D = +174^{\circ},37$. Comme le chlorhydrate d'α-oxycinchonine, ce sel cristallise avec $1H^2O$. — Trouvé : 4.47. — Calculé : 4.91.

L'eau mère du chlorhydrate d'α-oxycinchonine est concentrée dans le vide à 25 cc.; on ajoute 25 cc. d'alcool à la solution chaude puis NaOH jusqu'à coloration du papier à la phénolphtaléine.

Peu à peu, une base cristalline se dépose, on la recueille et la lave à l'alcool à 50° (poids $0^{gr},70$). C'est de l'apocinchonine caractérisée par son chlorhydrate basique extrêmement soluble et son succinate hexagonal.

Traitement de b. — Ce mélange basique poisseux est redissous dans l'alcool dilué, transformé en chlorhydrate basique. La solution est concentrée dans le vide, de façon à chasser l'alcool. On obtient ainsi une cristallisation de chlorhydrate basique d'α-oxycinchonine.

Après avoir séparé ce sel, les bases de l'eau mère sont mises en liberté par NaOH, en présence d'un assez grand volume d'éther.

La solution éthérée, séchée sur SO^4Na^2, est concentrée à faible volume puis abandonnée pendant 12 h. Par décantation, on sépare

(1) *C. R.*, t. **108**, p. 952.

la solution éthérée d'un dépôt d'α-oxycinchonine insoluble et on chasse l'éther.

Le mélange basique poisseux, formant résidu, est additionné d'une solution de $ZnCl^2$ dans HCl étendu de son volume d'eau. Un volumineux précipité cristallin de chlorozincates peu solubles se forme. On traite, à part, le précipité et son eau mère par NaOH en présence d'éther.

La solution éthérée de la base fournie par le chlorozincate peu soluble laisse déposer, après concentration, un peu d'apocinchonine. Après avoir chassé le reste de l'éther, la base poisseuse restante est transformée en chlorhydrate basique (poids $0^{gr},47$).

Ce sel, après purification, s'est montré constitué par le sel de cinchonigine, ainsi que l'indique son pouvoir rotatoire.

Pouvoir rotatoire. — $0^{gr},1062$ de subst. séchée à 110°, en dissolution dans 10 cc. d'eau, ont donné, à 20°, pour $l = 2$ décim. $a = -1°,35$, d'où $\alpha_D = -64°,15$.

L'eau mère du chlorhydrate de cinchonigine donne avec HI un faible précipité ($0^{gr},11$) de biiodhydrate de cinchoniline.

Le liquide acide d'où se sont déposés les chlorozincates peu solubles est traité par NaOH en présence d'éther. La solution éthérée laisse, après évaporation, un résidu poisseux qui, saturé par HCl, fournit $0^{gr},45$ de chlorhydrate de δ-cinchonine. Après recristallisation, ce sel fut examiné au polarimètre.

Pouvoir rotatoire. — $0^{gr},1004$ de subst. séchée à 110°, additionnés de 1 mol. de HCl, soit $2^{cc},7$ de HCl $n/10$ et eau q. s. pour faire 10 cc. ont donné, à 20°, pour $l = 2$ décim. $a = +3°,30$, soit $\alpha_D = +164°,3$.

Eau de cristallisation. — Trouvé : 7.80. — Calculé pour 1 1/2 H^2O : 7.55.

Les eaux mères de la cristallisation du chlorhydrate de δ-cinchonine, agitées avec NaOH et l'éther, fournissent de la cinchonirétine qui fut transformée en oxalate basique incristallisable.

Analyse. — $C^2H^2O^4$. — Trouvé : 13.88. — Calculé : 13.28.

Action de l'acide sulfurique sur l'α-oxycinchonine.

J'ai traité cette base de la même façon que Jungfleisch et moi avons traité la cinchonine.

10 gr. d'α-oxycinchonine ont donc été chauffés, à reflux, pendant 48 h. avec un mélange de 20 gr. de SO^4H^2 et de 20 gr. d'eau.

Le liquide, étendu de 100 cc. d'eau, est additionné de 25 gr. de carbonate de sodium sec et d'une quantité de NaOH suffisante pour rougir le papier à la phénolphtaléine.

Les bases précipitées sont redissoutes dans 50 cc. d'eau avec

addition suffisante de HCl ; on ajoute 50 cc. d'alcool et l'on porte à l'ébullition. Dans la solution chaude on verse un excès de NaOH roconnaissable au papier à la phénolphtaléine.

Par refroidissement, il se dépose de l'apocinchonine qui est recueillie et lavée avec l'alcool à 50°. On peut la caractériser par son chlorhydrate très soluble et son succinate hexagonal si particulier.

L'eau mère hydroalcoolique est concentrée dans le vide à faible volume et la base poisseuse déposée est reprise par 10 cc. d'alcool bouillant, on ajoute 10 cc. d'eau chaude. Le lendemain, on sépare encore un peu d'apocinchonine. Rendement total 2gr,40.

La solution mère, saturée par HCl, est concentrée dans le vide. Il cristallise du chlorhydrate peu soluble d'α-oxycinchonine qui est recueilli (0gr,60). Le liquide débarrassé de ce chlorhydrate est traité par NaOH en présence d'éther.

La solution éthérée abandonne, après distillation de l'éther, 4 gr. de produit basique.

Ce produit basique, en solution chlorhydrique, est additionné de $ZnCl^2$ et les deux chlorozincates obtenus ; le peu soluble et le très soluble sont traités à part selon la méthode décrite plus haut.

Le chlorozincate peu soluble renferme de la cinchonigine, de la cinchoniline et de l'apocinchonine ; la première base a été isolée à l'état de chlorhydrate basique (poids 1gr,84) et la seconde à l'état de biiodhydrate (poids 0gr,70) : quant à l'apocinchonine elle reste insoluble quand on concentre la solution éthérée renfermant les trois bases.

Après avoir séparé le biiodhydrate de cinchoniline, la base régénérée de l'eau mère peut encore fournir 0gr,46 de chlorhydrate basique de cinchonigine. Rendement total 2gr,30.

Pouvoir rotatoire. — 0gr,1649 de subst. séchée à 110°, en dissolution dans 15 cc. d'eau, ont donné, à 16°, pour $l = 2$ décim. $a = -1°,366$, d'où $\alpha_D = -62°,21$.

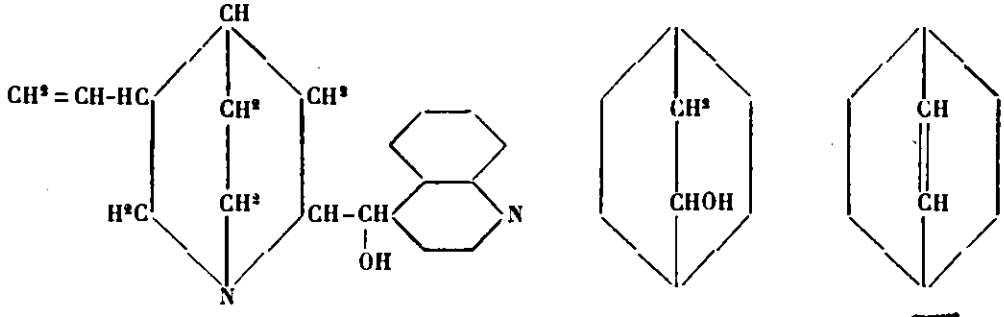
Le chlorozincate soluble renferme fort peu de δ-cinchonine, s'il en renferme (0gr,04 de chlorhydrate brut), On y rencontre de la cinchonirétine.

Conclusions. — L'étude de l'action de HBr sur l'α-oxycinchonine nous montre que ce composé se comporte comme la cinchonine et ses isomères. Au lieu d'obtenir une hydrobromo-oxycinchonine, c'est l'hydrobromocinchonine qui se forme. D'autre part, il n'y a pas isomérisation de l'α-oxycinchonine ; les bases qui accompagnent l'hydrobromocinchonine sont des isomères de la cincho-

nine et ces isomères sont les mêmes que ceux qui se forment dans l'action de HBr sur cette dernière base.

Si maintenant, nous considérons l'action de SO^4H^2, nous voyons que cet acide donne également avec l'α-oxycinchonine les mêmes isomères que fournit la cinchonine quand on la soumet au traitement sulfurique.

A quel endroit de la molécule se fixe l'atome d'oxygène surajouté à la cinchonine? Pour répondre à cette question, considérons la formule de constitution de la cinchonine (formule I) :



(I). (II). (III).

Cet atome d'oxygène pourrait se fixer : soit sur le noyau quinoléique, soit sur la chaîne centrale $-CH^2-CH^2-$ du noyau quinuclidique. Dans le premier cas, il y aurait production d'un composé nettement phénolique, isomère d'un alcaloïde naturel : la cupréine qui, comme celle-ci, devrait être soluble dans les alcalis. L'oxycinchonine α étant insoluble dans les alcalis ne peut avoir cette origine. D'ailleurs, un tel composé ne perdrait pas H^2O sous l'influence de SO^4H^2.

Dans le second cas, il y aurait production d'un alcool secondaire cyclique (formule II) qui, par perte de H^2O, pourrait fournir une base renfermant le groupement de la formule III.

Un tel composé ne saurait être semblable aux produits fournis par l'α-oxycinchonine ; il serait de composition différente puisqu'il renfermerait H^2 en moins, ce serait une déhydrocinchonine.

Le seul endroit de la molécule de la cinchonine où puisse se faire une fixation de O est la chaîne latérale vinylique.

Dans ces conditions, ce n'est plus la fixation de O qu'il faut envisager, mais bien une fixation de H^2O sur la double liaison vinylique, ce qui donne le groupement CH^3-CHOH- pour le composé engendré. Ce composé n'est donc plus une oxycinchonine, je propose de lui donner le nom d'*α-oxydihydrocinchonine.*

Deux faits semblent indiquer l'existence, dans sa molécule, du groupement CH^3-CHOH- et non point celle du groupement isomère CH^2OH-CH^2- ; ce sont : 1° l'action de NaOH + I qui donne

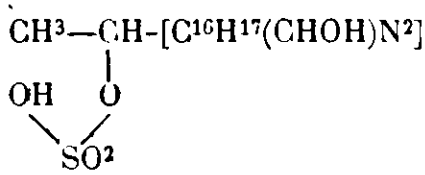
de l'iodoforme reconnaissable à son odeur; 2° l'action de BrOH qui se traduit par la production de CBr^4.

L'expérience dans ce dernier cas, s'effectue de la façon suivante : 1 gr. de chlorhydrate de la base est dissous dans H^2O à l'aide de HCl; on ajoute un excès de NaOH et, sur la houillie obtenue, on verse 50 cc. de solution d'hypobromite de soude (Br = 5 cc,; lessive de NaOH = 50 cc.; H^2O = 100 cc.). Après 48 h. de contact, le liquide a pris l'odeur de CBr^4. Le produit insoluble est recueilli, lavé, repris par SO^4H^2 dilué qui enlève l'excès de base et laisse CBr^4 insoluble. Ce corps est caractérisé par sa propriété d'être entraîné par la vapeur d'eau, son point de fusion et l'odeur de phénylcarbylamine qui se développe quand on le triture avec KOH alcoolique et l'aniline.

En exposant le mécanisme de la formation de l'apocinchonine, de la cinchoniline et de la cinchonigine, j'ai fait intervenir la production intermédiaire d'une oxydihydrocinchonine.

Ce que nous venons de voir indique que la soi-disant α-oxycinchonine est bien le composé intermédiaire générateur des isomères en question (1).

Quand on remplace HBr par SO^4H^2, il se forme d'abord le composé suivant :



qui est l'éther sulfurique acide d'une oxydihydrocinchonine, susceptible de fournir, par saponification, une oxydihydrocinchonine ou ses produits de déshydratation qui ne sont autres que les isomères de la cinchonine que nous avons obtenus Jungfleisch et moi (*loc. cit.*) il y a plus de 30 ans, mais dont le mode de formation n'avait pas encore été élucidé.

J'ai déjà signalé que ce sont les mêmes isomères qui accompagnent l'hydrobromocinchonine quand on fait agir HBr sur la cinchonine. Dans l'action des deux acides HBr et SO^4H^2 sur la cinchonine, il y a cependant une différence importante. Dans le premier cas, on n'observe pas la formation de produit d'hydratation comme il arrive dans le second. Ceci s'explique par ce fait que ce produit d'hydratation, c'est-à-dire l'oxydihydrocinchonine α, est plus stable en présence de SO^4H^2 qu'en présence de HBr et qu'il

(1) *Soc. Chim.* (4), t. 23, p. 142.

peut, par conséquent, en subsister une partie dans les produits de la réaction effectuée avec SO^4H^2.

N° 46. — Etude sur les alcaloïdes de la fève de Calabar (VII). **Dégradation par iodométhylations successives des noyaux de l'ésérine et de la généserine**; par **MM. Max** et **Michel POLONOVSKI** (1).

(30.5.1918)

Dans nos notes précédentes (2) nous avons décrit succinctement quelques-uns des produits obtenus par l'action des iodures alcooliques sur les dérivés des deux alcaloïdes de la fève de Calabar, nous réservant de revenir dans une étude d'ensemble sur tous ces composés et sur le mécanisme de leur formation.

Bien que nous ne soyons pas encore parvenus à élucider d'une façon complète tous les problèmes qui se posent en présence de ces corps, ni à dégager d'une façon certaine les conséquences théoriques qui se déduisent de la connaissance de ces iodométhylates, au point de vue de la formule de constitution même des bases qui nous occupent, nous tenons, ne fût-ce que pour prendre date, à publier, dès aujourd'hui les résultats de nos recherches que nous nous promettons de compléter au fur et à mesure de nos travaux.

A. — Dédoublement de l'éséréthol par la méthode de Hofmann.

Après avoir démontré (3) que l'azote basique de l'éséroline et de l'éséréthol était méthylé, nous nous sommes demandé si ce groupement $N\text{-}CH^3$ appartenait à une chaîne ouverte ou bien à un cycle azoté fermé.

Pour solutionner ce problème, nous nous sommes adressés au procédé classique de la dégradation des bases aminées par iodométhylations successives, procédé qui s'est montré si fécond pour la détermination de la constitution de beaucoup d'alcaloïdes.

Nous avons vu que l'iodure de méthyle donne avec l'ésérine, l'éséroline et l'éséréthol, un seul iodométhylate quaternaire.

Si l'on pouvait arriver à obtenir, par l'action d'un alcali con-

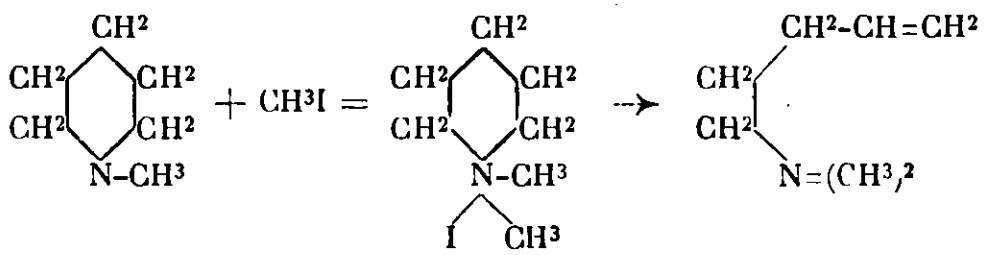
(1) La grande partie de ce travail, fait en collaboration, date de 1913-1914, mais à cause des circonstances actuelles, la mise au point et la publication en ont été retardées jusqu'à ce jour.

(2) Polonovski, *Bull. Soc. chim.*, 1915, p. 236-247.

(3) Polonovski, *Bull. Soc. chim.*, 1917, p. 197.

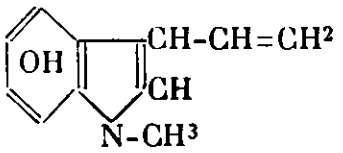
centré ou de l'oxyde d'argent, la décomposition de ces iodométhylates en bases méthines tertiaires susceptibles d'additionner à leur tour une molécule de CH^3I, nous aurions la preuve que le groupe $N\text{-}CH^3$ fait bien partie d'un noyau cyclique azoté fermé.

Ce noyau, en effet, se serait ouvert par l'action de l'alcali pour former une amine tertiaire avec une chaîne ouverte, suivant le schéma connu de la méthylpipéridine :



Strauss (1) avait déjà fait une tentative dans ce sens avec l'iodométhylate d'éséroline. Mais ce composé se montrant très stable vis-à-vis des alcalis même bouillants, il fut obligé de passer par le sulfate et le carbonate pour obtenir une base quaternaire amorphe qu'il soumit alors à la distillation dans le vide.

Ce procédé lui donna un mélange de plusieurs corps volatils basiques : diméthylamine et triméthylamine, ainsi qu'un composé, à caractère phénolique, de point de fusion 107°, identique vraisemblablement à celui que nous avons obtenu encore en 1893 par la distillation sèche de l'ésérine avec la poudre de zinc. Strauss attribue à ce corps, qu'il dénomme physostigmol, la formule :



Mais il suffit de répéter cette expérience pour se convaincre que l'on est loin d'avoir ici une scission nette en diméthylamine et physostigmol, la réaction présentant au contraire le caractère d'une désintégration complète de la molécule, non moins brutale que celle produite par la distillation de l'ésérine ou de l'éséroline.

Il est probable que la présence de l'oxhydrile libre de l'éséroline rend le noyau azoté plus résistant à la rupture, fait qui s'observe assez fréquemment ; ainsi l'iodométhylate de morphine, qui est une base phénolique, est très résistant aux alcalis et même à

(1) *Ann. chim.*, 1913, t. **401**, p. 350.

l'oxyde d'argent humide, tandis que l'iodométhylate de la codéine, dont l'oxhydrile phénolique est méthylé, donne facilement avec les alcalis une base ammonium quaternaire qui, par perte d'une molécule d'eau, fournit la méthylmorphiméthine.

Cette considération nous incita à nous demander si l'éthoxyéséroline (éséréthol) ne se prêterait pas plus aisément à une dégradation que l'éséroline. L'expérience a pleinement justifié nos prévisions.

Dans une de nos premières notes (1), nous avons décrit l'iodométhylate d'éséréthol $C^{13}H^{17}N^{2}(OC^{2}H^{5})CH^{3}.I$, obtenu en faisant agir une molécule de $CH^{3}.I$ sur l'éséréthol. Dans cette réaction il no se forme d'ailleurs toujours qu'un seul iodométhylate fondant à 171°, accompagné de faibles traces d'un composé iodé dont on le débarrasse par recristallisation.

Signalons en passant le pouvoir rotatoire de cet iodométhylate en solution dans l'eau :

$$\alpha_D = -67^\circ$$

Nous tenons à noter que nous avions tenté d'obtenir ce même iodométhylate par une voie détournée en essayant d'éthyler l'iodométhylate d'éséroline, ou celui d'ésérine, en présence d'alcoolate de sodium. Toutes nos tentatives ont échoué sans que nous puissions, jusqu'à présent, donner une explication de ce résultat négatif.

1° Transformation de l'iodométhylate d'éséréthol en éséréthol méthine.

Lorsqu'on additionne une solution aqueuse d'iodométhylate d'éséréthol de quelques gouttes d'une solution diluée d'un carbonate alcalin, on ne constate aucun précipité ; l'éther ne lui enlève pas de corps basique. Mais si par contre on ajoute un grand excès de NaOH, il se forme un précipité huileux qui ne tarde pas à se transformer en cristaux. En agitant ce précipité avec de l'éther tout n'entre pas immédiatement en solution, mais à la longue et en agitant fréquemment, tous les cristaux finissent par disparaître. On épuise deux à trois fois avec de nouvelles quantités d'éther, et les solutions éthérées réunies sont séchées et distillées.

On obtient ainsi, avec un rendement presque théorique, un résidu bien cristallisé très soluble dans l'éther. C'est une base que nous appelons *éséréthol méthine* et qui se présente sous forme

(1) Polonovski, *Bull. Soc. chim.*, 1915, p. 243.

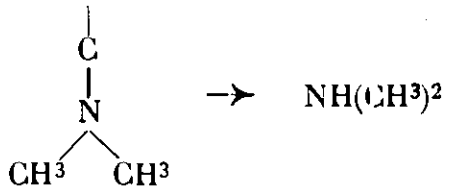
d'aiguilles prismatiques fondant à 80°. Son pouvoir rotatoire dans l'alcool est de $(\alpha)_D = +10°$.

C'est un corps très basique, peu soluble dans l'eau, très soluble dans tous les solvants organiques ainsi que dans les acides.

Avec HI il donne un iodhydrate qui fond vers 170° et avec HCl un chlorhydrate très soluble. Si on ajoute à cette dernière solution du Cl^2Zn on obtient un chlorozincate difficilement soluble dans l'eau, d'où il cristallise en lamelles blanches fusibles à 193°.

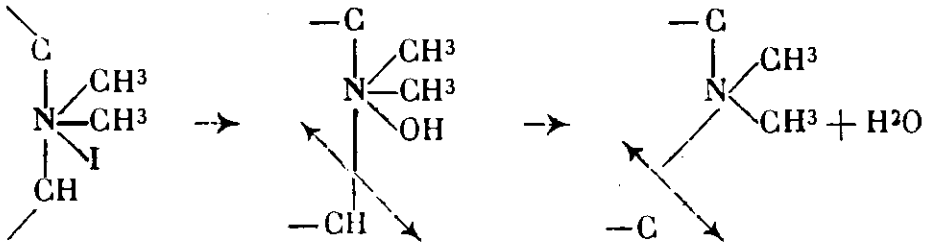
Cette éséréthol méthine est une base tertiaire, car elle s'unit avec CH^3I pour donner un iodométhylate quaternaire.

D'autre part, l'azote est ici diméthylé. Nous l'avons facilement prouvé par la distillation avec de la poudre de zinc qui nous a donné la diméthylamine, caractérisée par son picrate fusible à 156° :



La réaction se passe évidemment en deux phases, ce qui explique la lenteur de la dissolution des produits dans l'éther.

Par l'action de NaOH sur l'iodométhylate de l'éséréthol, il se forme d'abord la base ammonium soluble dans l'eau et insoluble dans l'éther; cette base perdant les éléments de l'eau, avec ouverture de la chaîne, donne la méthine correspondante :



2° Préparation et dégradation de l'iodométhylate d'éséréthol méthine — Éthéserolène.

L'éséréthol méthine donne avec CH^3I en solution éthérée un iodométhylate qui se dépose sous forme de paillettes. Le rendement est quantitatif.

Cet iodométhylate très hygroscopique se ramollit vers 100°; il est alcalin au tournesol stable vis-à-vis des alcalis fixes, à froid, et ne se décompose que partiellement par AgOH.

En solution aqueuse son pouvoir rotatoire est :

$$\alpha_D = -11^\circ,8$$

Dosage d'iode. — 0gr,125 d'iodométhylate séché à 110° jusqu'à poids constant ont demandé 31cc,2 de NO^3Ag $n/100$. — Calculé pour $C^{13}H^{16}N^2OC^2H^5(CH^3)^2I$: 31.1. — Trouvé : 31.2.

1gr,2 de cet iodométhylate dissous dans 3 cc. d'eau sont additionnés d'une solution de 1gr,5 de KOH dans 6 cc. d'eau, le tout est chauffé au bain de sable dans une fiole munie d'un réfrigérant descendant. La solution, limpide au début, ne tarde pas à se troubler et, à mesure qu'elle se concentre, il se dépose dans la fiole une huile pendant qu'une base volatile passe au réfrigérant avec la vapeur d'eau. Quelques gouttes d'huile passent également ; on les enlève par agitation avec l'éther.

On renouvelle de temps en temps l'eau dans la fiole pour maintenir une concentration constante, et on continue l'opération jusqu'à ce que le distillat ne soit plus alcalin. Ce dernier, neutralisé par HCl et évaporé à siccité, donne un résidu coloré qu'on reprend par l'eau et qu'on redistille avec la soude. La base obtenue est recueillie dans HCl et on a ainsi le chlorhydrate de triméthylamine (0gr,23) identifié par son picrate : prismes orange fondant à 216°.

Dans le ballon reste la grande partie de l'huile formée ; on ajoute quelques cc. d'eau et on agite avec le même éther qui a servi à dissoudre les gouttelettes d'huile entraînées. Tout entre en solution, on sépare la couche éthérée qu'on lave avec quelques gouttes d'une solution très étendue de HCl, jusqu'à ce que l'éther ne soit plus alcalin, ceci pour éliminer les traces de triméthylamine. On sèche l'éther sur SO^4Na^2 calciné et on distille. Il reste environ 0gr,45 d'une huile légèrement jaunâtre et dont la trop faible quantité ne nous a pas encore permis de déterminer le point d'ébullition.

Cette huile, formée par le départ de $N(CH^3)^3$ et désignée sous le nom d'*éthésérolène* (réservant la désignation d'*éserolène* au reste $C^{12}H^{12}NOH$), a pour formule $C^{12}H^{12}(OC^2H^5)N$.

C'est une base faible, de réaction neutre au tournesol, peu soluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques et aussi dans les acides concentrés, mais ces dernières solutions sont dissociables par l'eau, et l'éther également en enlève la majeure partie à l'état de base.

En solution chloroformique l'éthésérolène absorbe le brome

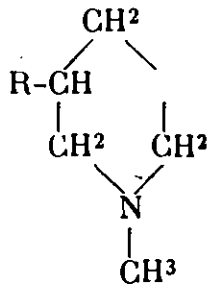
pour donner un composé bromé huileux, difficilement soluble dans l'éther et décomposable par les alcalis.

L'acide azotique, ainsi que l'acide azoteux à froid, provoquent la formation d'aiguilles jaunes, produits vraisemblablement nitrés.

Les vapeurs d'éthésérolène ne donnent pas la réaction des pyrrols avec le bois de sapin.

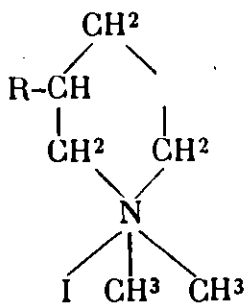
Par oxydation avec CrO^3 on obtient NH^3, caractérisée par son picrate infusible, ainsi que des vapeurs d'aldéhyde formique et un acide soluble dans l'eau que nous n'avons pas encore identifié.

Ces expériences suffisent parfaitement pour qu'il ne reste point de doute sur la nature de l'azote basique méthylé de l'ésérèthol, et par suite de l'ésérine, qui se trouve engagé dans un noyau cyclique hydrogéné :

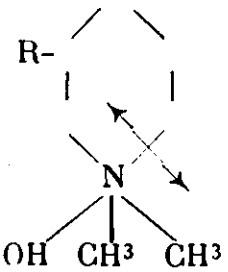


Ésérèthol.

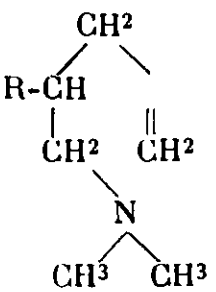
qui passe par les stades suivants :



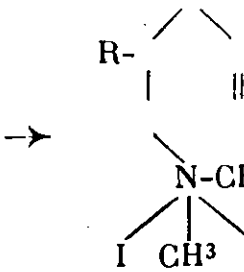
Iodométhylate d'ésérèthol.



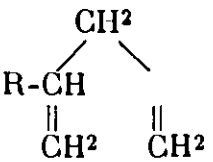
Base ammonium.



Ésérèthol-méthine.



Iodométhylate d'ésérètholméthine.



Éthésérolène.

Quant à la nature exacte du cycle azoté, nature pipéridique, pyrrolidique, ou même hétérocyclique à pont comme celui de la

tropine ou de la granatoline, elle ne pourra être déterminée que par nos expériences actuellement en cours et sur lesquelles nous espérons prochainement revenir.

B. — Iodométhylation de la série génésérine.

Nous avons vu, dans la série de l'ésérine, que l'addition de CH^3I s'effectue quantitativement déjà à froid, ne donnant naissance qu'à un seul composé qui est l'iodométhylate quaternaire véritable. Il en est autrement dans la série de la génésérine où la réaction entre l'iodure-alcoyle et l'alcaloïde présente une allure des plus complexes et est accompagnée d'une série de réactions secondaires qui engendrent plusieurs composés à la fois, dont la séparation est assez difficultueuse.

Ici encore l'examen polarimétrique nous a été d'un concours précieux, nous permettant de déceler et d'isoler, dans le mélange, les corps intermédiaires.

Dans notre étude sur la génésérine (1) et ses dérivés, nous avons signalé, en passant, que par l'action de CH^3I sur la génésérine en solution alcoolique, on obtient, comme produit principal, un iodométhylate de P. F. 215°, accompagné d'un corps iodé goudronneux, et d'un second iodométhylate incristallisable. Le premier de ces composés, traité par un carbonate alcalin, met en liberté une base soluble dans l'éther.

Nous allons voir que ce corps à P. F. 215° que nous avons décrit comme iodométhylate, est en réalité un iodhydrate d'une nouvelle base formée par rupture du noyau, et dont l'iodométhylate véritable fond à 160°.

De plus, nous allons montrer qu'au cours de cette réaction, la structure de la molécule même a subi, par un effet de migration ou d'autoxydation, une modification importante, de sorte que les dérivés obtenus ne sont plus ceux de la génésérine primitive, mais d'un isomère que nous désignerons par le préfixe ψ.

1° Iodométhylation de la génésérine.

Afin d'éviter toute cause d'erreur, pouvant provenir de la présence de traces d'ésérine dans la génésérine, nous avons soumis cette dernière à un traitement spécial. On dissout la génésérine dans l'éther, et la solution est agitée avec de petites quantités de

(1) Polonovski et Nitzberg, *Bull. Soc. chim.*, 1915, p. 246.

SO^4H^2 très dilué jusqu'à ce que l'éther, légèrement alcalin au début, soit devenu absolument neutre au tournesol. On concentre ensuite la solution éthérée et la génésérine cristallise par refroidissement absolument pure.

11gr,5 de génésérine ainsi purifiée sont dissous dans 50 cc. d'alcool méthylique et additionnés de 7 gr. de CH^3I. A froid on ne constate aucune réaction, mais lorsqu'on chauffe le mélange en tube scellé, à la température du bain-marie, on voit la solution se colorer de plus en plus en rouge brun; au bout de 6 heures l'alcool est distillé ; il reste une masse goudronneuse foncée, de réaction neutre, dont la majeure partie entre en solution dans l'eau chaude, à l'exception d'un gramme d'un corps iodé insoluble. La solution aqueuse est agitée après refroidissement avec de l'éther qui lui enlève les dernières traces de corps iodé, puis elle est évaporée à siccité.

Le résidu (16gr,5) est dissous dans l'acétone à chaud ; par refroidissement se déposent du premier jet 4gr,5 de cristaux blancs fondant à 212-214°, On obtient encore une quantité égale des mêmes cristaux en évaporant les eaux-mères, et en recristallisant le résidu par un mélange d'alcool obsolu et d'éther. Nous avons donc en tout 9 gr. de ce sel fondant à 212-214°.

Les eaux-mères alcooliques abandonnent, après évaporation, un résidu constitué par un mélange de sels incristallisables souillés d'un peu de matière résineuse. En reprenant par l'eau froide les sels se dissolvent et on élimine ainsi le goudron qui reste non dissous.

La solution aqueuse est de nouveau évaporée à siccité et le résidu sec soumis à une nouvelle purification par une dissolution dans l'alcool absolu et précipitation de la solution alcoolique par un excès d'éther.

Le précipité huileux dense qui en résulte, fut après dessiccation, examiné au polarimètre. Son pouvoir rotatoire a été trouvé de $(\alpha)_D = -38\text{-}42°$.

Sachant que le pouvoir rotatoire du sel fondant à 214° est $(\alpha)_D = -13°,5$ et que, d'autre part, celui de l'iodométhylate à P. F. 160°, dont nous avons parlé précédemment, est $(\alpha)_D = -15°$, il était évident que le mélange examiné renfermait un troisième composé de pouvoir rotatoire élevé relevant ainsi la déviation moyenne.

Guidés par cette considération et par la connaissance des différentes propriétés des corps présumés, nous avons procédé à la séparation du mélange de la façon suivante :

Le résidu total fut dissous dans un peu d'eau froide et la liqueur traitée par une solution saturée de K^2CO^3 ; il se forma un précipité huileux qui fut agité plusieurs fois avec de l'éther jusqu'à ce que ce dernier n'accusât plus de réaction alcaline. Le résidu insoluble dans l'éther se présentait comme une huile foncée surnageant la solution carbonatée, et se prenant finalement en une masse cristalline. Celle-ci fut dissoute dans l'alcool absolu et la solution fut filtrée et évaporée à siccité. Le résidu séché jusqu'à poids constant et examiné au polarimètre accusait $(\alpha)_D = -17°$, pouvoir rotatoire voisin de celui (— 15) de l'iodométhylate P. F. 160°.

Pour identification complète, nous avons fait cristalliser ce corps dans l'alcool absolu-éther et obtenu de beaux cristaux P. F. à 160°.

Ce résidu indécomposable par les carbonates se trouve donc constitué en majeure partie par l'iodométhylate quaternaire de ψ-génésérine de P. F. 160°.

Le corps à pouvoir rotatoire élevé devait nécessairement se trouver dans les éthers de lavage du précipité huileux.

Cette solution éthérée qui doit contenir toutes les bases mises en liberté par l'excès de K^2CO^3, fut neutralisée par une solution de HI exempte d'iode libre.

Par évaporation nous avons obtenu un mélange d'iodhydrates, dont le pouvoir rotatoire était de $(\alpha)_D$ —48°. Ce résidu dissous dans un peu d'eau fut additionné d'une solution diluée de bicarbonate de Na et la solution épuisée plusieurs fois par l'éther.

Ce dernier desséché, évaporé, abandonne de beaux cristaux d'ésérine fondant à 106°.

La solution bicarbonatée, traitée par CO^3K^2 à saturation a fourni une autre base que nous avons reconnu être la ψ-génésérine-méthine formée par la décomposition de l'iodhydrate P. F. 214°. Ainsi, en partant de *11gr,5* de génésérine, nous avons obtenu environ *17 gr.* de mélange constitué de :

1° 1 gr. à 1gr,5 de composé iodé (environ 9 0/0);
2° 2 gr. d'iodhydrate d'ésérine (environ 11 0/0);
3° 9 à 10 gr. d'iodhydrate de ψ-génésérine-méthine (60 0/0);
4° 3 à 5 gr. d'iodométhylate de ψ-génésérine-méthine (20 0/0).

Il est possible que les eaux-mères renferment de légères quantités d'iodométhylate d'ésérine que nous n'avons pu isoler.

En opérant en solution benzénique on obtient les mêmes produits, mais avec prédominance de l'iodométhylate F. 160°.

Dosage d'iode de l'iodhydrate de ψ-génésérine-méthine. — Bien que nous ayons déjà, dans une note précédente, donné l'analyse de ce sel, nous avons tenu à effectuer un nouveau dosage d'iode avec un produit soigneusement purifié par plusieurs recristallisations.

Dosage d'iode. — 0gr,433 de substance séchée à 110° jusqu'à poids constant ont fourni : 0gr,2348 de AgI. — Trouvé : I 0/0, 29.30. — Calculé pour $C^{14}H^{17}N^3O^3(CH^3)^2HI$: I 0/0, 29.33.

Ce résultat confirme celui que nous avions trouvé précédemment et prouve que le poids moléculaire de ce sel est bien 433 et que par conséquent, l'oxygène de la génésérine n'a pas été éliminée.

ψ-Génésérine-méthine. — Nous avons déjà indiqué que le sel fusible à 214°, obtenu comme produit prédominant dans l'iodométhylation de la génésérine, se comporte comme un iodhydrate d'une base tertiaire à chaîne ouverte et non pas comme un iodométhylate d'une base cyclique.

En effet, lorsqu'on ajoute à une solution de ce sel une solution très diluée de Na^2CO^3, dès la première goutte versée et bien que la liqueur reste limpide (à cause de la solubilité de la base dans l'eau), on peut constater la mise en liberté d'une base en agitant la solution avec de l'éther : le véhicule éthéré devient franchement alcalin.

Pour enlever complètement cette base on n'a qu'à sursaturer la solution avec K^2CO^3. Il se forme un précipité huileux qu'on enlève par l'éther. Ce dernier abandonne la base sous forme d'un sirop incolore très épais qui ne montre pas de tendance à cristalliser.

Cette base, *ψ-génésérine-méthine*, est soluble dans l'éther et dans les dissolvants organiques, soluble aussi dans l'eau mais insoluble dans les solutions concentrées de K^2CO^3.

Avec HI elle redonne l'iodhydrate P. F. 214°. La base ne rougit pas à l'air et se montre assez stable vis-à-vis des alcalis à froid, mais, traitée par NaOH à chaud, elle se saponifie en perdant les éléments de la méthyluréthane ($CO^2 + NH^2CH^3$) pour donner la ψ-généséroline-méthine, sur laquelle nous reviendrons dans la suite.

Signalons encore que la ψ-génésérine-méthine n'est pas réduite par SO^2, ni par le Zn et acide acétique ni même par Zn et HCl. Après ces traitements on la retrouve intacte.

Traitée par CH^3I en solution alcoolique ou éthérée la ψ-génésérine-méthine fournit un iodométhylate queternaire qui cristallise

en petites lamelles blanches se ramollissant vers 155° pour fondre à 160° en se décomposant.

Cet iodométhyle est identique en tous points au produit que nous avons isolé du mélange résultant de l'iodométhylation directe de la génésérine.

Son pouvoir rotatoire dans l'eau est $(\alpha)_D = -15°$. Traité par les carbonates concentrés il ne libère point de base mais est simplement précipité de sa solution comme iodométhylate. Les alcalis caustiques l'attaquent à chaud en le saponifiant en $CO^2 + NH^2CH^3$ et l'iodométhylate de la ψ-généséroline-méthine dont nous parlerons plus loin.

Dosage d'iode. — 1° 0gr,1554 de substance perdent à 110° 0gr,060 d'eau, ils ont demandé 33cc,15 de $AgNO^3$ N 0/0. — 2° 0gr,,465 de substance ont donné 0gr,233 de AgI. — Trouvé : I 0/0, 27.1 : H^2O, 3.86. — Calculé $C^{16}H^{24}N^2O^3.CH^3I + H^2O$, I 0/0, 27.3; H^2O, 3.87.

2° *Iodométhylation de la généséroline.*

En faisant agir CH^3I, en quantité théorique, sur la généséroline dissoute dans l'alcool, on voit, déjà à froid, la solution se colorer de plus en plus en rouge et se goudronner par suite de mise en liberté d'iode. Après un séjour prolongé on chasse l'alcool et l'on obtient un sirop très foncé incristallisable. Mais si l'on opère en solution benzénique ou éthérée à froid et avec un grand excès de CH^3I on arrive à un bien meilleur résultat. En abandonnant le mélange pendant 48 h., on obtient un dépôt jaunâtre qu'on sépare par filtration de la solution benzénique. Le dépôt est traité par l'eau froide qui en dissout la majeure partie en laissant un peu de goudron iodé non dissous. On évapore la solution aqueuse à siccité et on reprend le résidu par une petite quantité d'alcool bouillant. Par refroidissement, on obtient un sel cristallisé fondant à 234° et qui se comporte comme un iodhydrate, en donnant par les carbonates alcalins une base de P. F. 171°.

Les eaux-mères alcooliques renferment encore, à côté de l'iodhydrate d'éséroline, un iodométhylate non décomposable par les alcalis et dont nous ne nous sommes pas occupés.

Ayant constaté ainsi que le processus de l'iodométhylation de la généséroline s'effectuait d'une façon tout à fait analogue à celle de la génésérine, nous avons, après avoir caractérisé les produits contenus dans le mélange, cherché à nous procurer les mêmes dérivés par une voie détournée qui a l'avantage de nous fournir d'emblée des produits uniques, sans mélanges et par conséquent tout à fait purs.

Ce procédé consiste à saponifier la ψ-génésérine-méthine ou son iodhydrate de P. F. 214° décrit précédemment.

A cet effet, on dissout ce dernier dans l'eau et on chauffe à l'ébullition pendant 1/4 d'heure avec une dissolution de NaOH au 1/10. Quand le dégagement de CH^3NH^2 a cessé on laisse refroidir; on acidule ensuite légèrement la solution par HCl, on ajoute du CO^3Na^2 et on enlève la base mise en liberté par plusieurs agitations avec de l'éther chaud. On réunit les solutions éthérées et on les distille.

Avant la disparition complète de l'éther il se forme un dépôt cristallin qui augmente à mesure que la solution se concentre.

On obtient ainsi, avec un rendement théorique et à l'état pur, une base qu'on n'a qu'à recristalliser dans un peu d'alcool absolu. Cette base, qui est la *ψ-généséroline-méthine*, se présente sous l'aspect de prismes durs incolores fusibles à 171°, peu solubles dans l'eau, difficilement dans l'éther froid, assez solubles dans l'alcool, l'acétone et la benzine.

Possédant un (OH) libre, elle se dissout facilement dans la soude caustique d'où elle est de nouveau précipitée par CO^2 ainsi que par NH^4Cl. Ses solutions alcalines sont très stables et ne rougissent pas à l'air comme le font les solutions de généséroline et d'éséroline. Le pouvoir rotatoire de la ψ-généséroline-méthine dans l'alcool est $\alpha_D = -46°$.

Elle donne des sels avec les acides. Avec HI elle fournit l'iodhydrate de pt de f. 234° identique à celui qu'on obtient par iodométhylation de la généséroline.

Le dosage d'iode de cet iodhydrate nous a donné les résultats suivants :

Dosage d'iode. — 0gr,07 de substances ont demandé 18cc,7 de NO^3Ag $n/100$. — Trouvé : I 0/0, 33.9. — Calculé pour $C^{12}H^{14}N^2O^2(CH^3)^2HI$: I 0/0, 33,8.

La ψ-généséroline-méthine obtenue soit par iodométhylation directe de la généséroline, soit par désuréthanisation de la ψ-génésérine-méthine est une base diméthylée à l'azote. Par distillation avec la poudre de zinc nous avons obtenu la diméthylamine que nous avons facilement identifiée par son picrate, longues aiguilles oranges fusibles à 155°.

Comme base phénolique la ψ-généséroline-méthine se laisse éthyler et acéthyler à l'(OH) libre.

A) *Éthylation.* — En chauffant au bain-marie à reflux pendant quelque temps une solution de ψ-généséroline-méthine avec du toluol-sulfonate d'éthyle (quantité théorique) en présence d'un

atome de Na, on obtient, après avoir chassé le solvant et repris le résidu par l'éther, un corps qui s'est montré identique à la ψ-généséréthol-méthine, produit résultant comme nous allons le voir, de l'iodométhylatiou directe du généséréthol.

B) *Acétylation.* — La ψ-généséroline-méthine fut traitée au bain-marie pendant 3 heures par l'anhydride acétique à chaud.

On chasse l'excès d'anhydride par évaporation avec l'alcool (formation d'acétate d'éthyle volatil), on reprend dans un peu d'eau, que l'on neutralise par CO^3NaH et on extrait à l'éther un produit acétylé, huileux, basique, soluble dans l'eau et s'y saponifiant facilement.

En traitant directement la solution éthérée par CH^3I à froid, on obtient aisément l'iodométhylate d'acétylgénéséroline-méthine, cristallisant en paillettes blanches f^t à 175°.

Dosage d'iode. — 0gr,1395 de substance desséchée à 110° ont demandé 31cc,9 de NO^3Ag N/100. — Calculé pour le dérivé monoacétylé $C^{12}H^{13}N^2O^2(OC-CH^3)(CH^3)^3I$ = 32 cc.

On n'obtient donc qu'un seul dérivé monoacétylé par acétylation du groupement phénolique.

Comme base tertiaire la ψ-généséroline-méthine s'unit directement avec CH^3I pour donner un sel quaternaire cristallisant dans l'alcool en prismes fusibles à 261° et qui comme véritable iodométhylate est très stable vis-à-vis des alcalis caustiques.

Comme nous l'avons indiqué précédemment on obtient le même iodométhylate par saponification par la soude, à chaud, de l'iodométhylate de ψ-génésérine-méthine p^t de f. 160°.

Ajoutons enfin que cette méthine, pas plus que celle de ψ-génésérine, ne se réduit ni par SO^2 ni par Zn et HCl et qu'elle ne donne en général aucune des réactions caractéristiques de la généséroline.

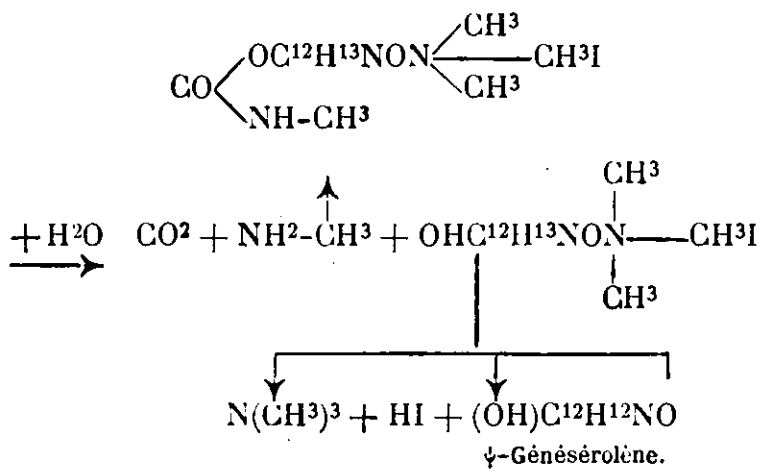
ψ-*Généserolène.* — La dégradation de Hoffman appliquée à l'éséréthol nous avait conduits à une base désaminée : l'éthylésérolène. Cette méthode nous a également permis, en partant de la généséroline, d'obtenir un corps dégradé que nous avons nommé ψ-généserolène. On peut également partir de l'iodométhylate de la ψ-généséroline-méthine pt de f. 261° ou plus simplement de celui de la ψ-génésérine-méthine pt de f. 160°.

Lorsqu'on traite ce dernier par une solution concentrée de NaOH il commence d'abord par perdre les éléments du méthylauréthane $CO^2 + CH^3NH^2$, pour se transformer en iodométhylate de ψ-généséroline-méthine. Celui-ci, à mesure qu'on concentre la

solution sodique, se sépare sous forme de masse cristalline surnageant la solution. Quand la température atteint 200°, on constate un dégagement de $(CH^3)^3N$ (identifiée par son picrate) en même temps que la masse se dissout dans la soude en fusion. On laisse refroidir, on ajoute un peu d'eau, on filtre et on acidule. Il se forme un léger précipité qu'on extrait par l'éther. Ce solvant abandonne à l'évaporation un corps désintégré que nous appelons *ψ-génésérolène*.

Le ψ-génésérolène cristallise dans l'éther chaud en petites aiguilles blanches fus. à 215° peu solubles dans l'eau froide et les acides dilués, insolubles dans les carbonates, mais solubles dans la soude, ce qui caractérise sa fonction phénolique. Cependant le $FeCl^3$ ne provoque aucune coloration.

La formation se schématise ainsi :



Ajoutons que la désintégration ne se produit pas ici avec la même facilité que dans l'éthyléséroline. Aussi les rendements en produits désaminés sont-ils relativement minimes ce qui ne nous a pas permis jusqu'à présent de nous occuper de ce produit; nous nous en réservons l'étude ainsi que celle de tous les produits de dégradation que nous ne faisons que mentionner.

3° *Iodométhylation du généséréthol.*

Ici encore, la réaction entre l'iodure alcoolique et l'alcaloïde nous donne un mélange de plusieurs produits que nous avons décrits succinctement dans une de nos notes précédentes (1).

Le produit qui se forme en majeure partie quand on opère en solution alcoolique, est le sel fondant à 214° que nous avions con-

(1) Polonovski et Nitzberg, *Bull. Soc. chim.*, 1915, p. 248.

sidéré d'abord comme l'iodométhylate du généséréthol et qui est en réalité un iodhydrate d'une base isomère : la *ψ-généséréthol-méthine*. Lorsque le mélange, débarrassé des produits résineux insolubles dans l'eau, est dissous dans l'alcool bouillant c'est l'iodhydrate qui se dépose le premier.

Des eaux-mères on extrait un iodométhylate pt de f. 130-140° en assez grande quantité, à côté d'un peu d'éséréthol.

Le dosage d'iode du iodhy lrate nous a montré qu'il cristallisait avec 2 molécules d'eau.

Dosage d'iode. — 0gr,4415 ont donné 0gr,2582 d'AgI. — Trouvé : I 0/0 29.15. — Calculé pour $C^{12}H^{13}C^2H^5N^2O^2(CH^3)^2HI + 2\,H^2O$: I 0/0 28.86.

Son pouvoir rotatoire dans l'eau est $\alpha_D = -36°$.

Traité par un carbonate alcalin il met en liberté une base qu'on enlève totalement par l'éther.

Cette base identique à celle que nous avons obtenue par éthérification de la généséroline-méthine et dont nous avons parlé précédemment, est un sirop soluble dans l'eau et dans les solvants organiques, très stable vis-à-vis des alcalis, ne donnant plus les réactions du généséréthol, et ne se réduisant ni par SO^2 ni par Zn et HCl. Avec HCl elle donne un chlorhydrate fusible à 222°.

Avec CH^3I elle fournit quantitativement l'iodométhylate quaternaire correspondant qui cristallise en belles lamelles se ramollissant à 130° pour fondre complètement vers 140°.

Cet iodométhylate indécomposable par les alcalis à froid est le même que nous avons obtenu comme produit secondaire parmi les composés d'iodométhylation du généséréthol.

Son dosage d'iode a donné :

Dosage d'iode. — 0gr,108 de produit pour 24cc,7 d'$AgNO^3$ $n/100$. — Trouvé : I 0/0 29.04. — Calculé pour $C^{12}H^{13}(C^2H^5)N^2O^2(CH^3)^3I + H^2O$; I 0/0 29.13.

L'iodométhylate quaternaire de ψ-généséréthol-méthine soumis à l'ébullition avec KOH concentré subit une décomposition en triméthylamine et en une huile à réaction neutre au tournesol, semblable par ses propriétés à l'éthyléserolène. Ce produit que, par analogie, nous nommons *ψ-éthylgénéserolène* sera étudié parmi les autres produits dégradés de cette série.

Corps iodé. — Nous avons constaté que parmi les produits d'iodométhylation de la série généserine on rencontre toujours, en quantité plus ou moins notable, un composé iodé engendré par la fixation de l'iode mis en liberté sur les corps formés.

Ce composé doit probablement subir par les traitements ulté-

rieurs à l'eau et à l'alcool à chaud, une profonde altération, car on ne retrouve finalement qu'un peu de matière résineuse incristallisable.

Avec le généséréthol nous avons pu isoler ce periodure intermédiaire à l'état cristallin et étudier ses propriétés.

En chauffant au bain-marie à reflux une solution benzénique de généséréthol avec un excès de CH^3I on voit, au bout de quelque temps se déposer de beaux cristaux bruns qui finissent par tapisser les parois et le fond du ballon. Ces cristaux, séparés par filtration de la liqueur benzénique et séchés n'ont pas de point de fusion fixe.

Mais si on les lave rapidement à l'eau froide et qu'on les recristallise dans l'alcool, ils fondent exactement à 225°. Ce corps est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'alcool à froid. Il possède une réaction acide, se dissout dans les alcalis à froid et est reprécipité sans altération par les acides. Mais si on le soumet à une ébullition prolongée dans l'eau ou l'alcool les cristaux bruns disparaissent peu à peu, la solution devient incolore et l'on obtient finalement une liqueur limpide qui, par évaporation, donne l'iodométhylate de ψ-généséréthol-méthine pt de f. 130-140°, quantitativement et à l'état pur.

Cette expérience prouve donc bien que le composé à pt de f. 225° est un simple periodure de l'iodométhylate de ψ-généséréthol-méthine qui par ébullition avec H^2O perd son iode et donne naisnaissance intégralement au iodométhylate en question.

* * *

Il ressort de l'étude parallèle de ces trois iodométhylations que dans toute la série de la généserine la réaction s'effectue dans le même sens :

1° Formation d'un iodhydrate et d'un iodométhylate d'une nouvelle base tertiaire, comme produits principaux ;

2° De produits accessoires : iodhydrate de la base primitive désoxydée (ésérine, éséroline et éséréthol) et composé periodé plus ou moins stable.

Nous nous sommes assurés, par des essais d'iodométhylations effectués dans des dissolvants différents que le milieu dans lequel s'opère cette iodométhylation n'exerce aucune influence sur le résultat final. Le solvant peut être, alcool méthylique, éthylique, propylique, ou même benzène, on aboutit invariablement aux mêmes composés, ce qui écarte l'hypothèse d'une éthérification

possible de l'oxygène actif de la base par l'alcool servant de milieu.

La marche anormale de l'iodométhylation qui nous paraissait étrange au début trouva en partie son explication quand nous reconnûmes par la suite que la génésérine appartenait à la classe des aminoxydes $\underset{\underset{O}{\|}}{R\text{-}N\text{-}CH^3}$ à fonction éminemment oxydante, et se réduisant facilement dès qu'elles se trouvent en présence de corps susceptibles de leur enlever l'oxygène actif.

Ainsi la diméthylanilineoxyde qui est le type le plus simple de cette classe de corps, et qui a été étudiée par Bamberger et Tchirner (1), donne avec CH^3I 4 produits différents, qui, d'après ces savants, proviendraient d'un corps intermédiaire hypothétique :

$$C^6H^5\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{N}\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix} + CH^3I \rightarrow C^6H^5\text{-}\underset{\underset{I}{|}}{N}\begin{matrix}\diagup CH^3\\ -CH^3\\ \diagdown OCH^3\end{matrix}$$

lequel, par suite d'oxydation immédiate du groupe méthyle en aldéhyde formique, et élimination d'iode et acide iodhydrique, engendrerait les composés suivants :

1° Corps iodé bien cristallisé $C^6H^5\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{N}\left<\begin{matrix}CH^3\\ CH^3\end{matrix}\right]^2I^3$;

2° Diméthylaniline $C^6H^5\text{-}N\left<\begin{matrix}CH^3\\ CH^3\end{matrix}\right.$ formé par simple réduction de l'oxyde;

3° Produit principal : l'iodométhylate de la base réduite $C^6H^5\text{-}N\text{-}(CH^3)^3I$;

4° Traces de diméthylamidophénol formé par migration au carbone de l'oxygène fixé à l'azote.

Cependant, la comparaison attentive des résultats de ces deux réactions nous montra que l'analogie entre la diméthylaniline-oxyde et l'ésérine-oxyde n'était que partielle et se limitait à la formation du corps periodé et d'une certaine quantité de base désoxydée; elle n'existe pas entre les produits principaux de la réaction.

En effet, tandis que dans le cas de la diméthylaniline-oxyde on obtient l'iodométhylate de la base désoxydée, dans notre cas nous nous trouvons en présence, non plus de l'iodométhylate d'ésérine, d'éséroline ou d'ésérethol, mais d'un mélange d'iodhydrate et

(1) Bamberger et Tchirner, *D. ch. G.*, 1899, p. 1882.

d'iodométhylate de nouvelles bases dont toutes les propriétés physiques et fonctionnelles diffèrent aussi bien de celles de l'ésérine que de celles de la génésérine d'où elles dérivent.

Et d'abord la manière d'être de ces nouveaux composés les caractérisent nettement comme bases tertiaires à chaîne ouverte. En effet, en supposant que les nouveaux corps aient conservé le cycle azoté intact on ne s'expliquerait pas la formation simultanée d'un sel tertiaire et d'un sel quaternaire de la même base diméthylée à l'azote, ni le passage de l'un à l'autre, ni enfin la désintégration du sel ammonium en $(CH^3)^3N$ et en composés diéthyléniques à un azote.

De plus les propriétés physiques et optiques de ces composés rappellent tout à fait celle de la méthine de l'éséréthol qui est, comme nous l'avons antérieurement établi, une base désintégrée.

Ainsi, comme cette dernière, ils sont tous solubles dans l'éther et le sens de leur déviation polarimétrique se trouve fortement ramené vers la droite.

Éséréthol.....	$\alpha_D = -81°$	Méthine.....	$\alpha_D = +10°$
Génésérine.....	$-17,5$	Méthine.....	-15
Généséréthol.....	-182	Méthine.....	$-13,5$

Signalons enfin une réaction caractéristiqne que ces bases partagent avec l'éséréthol-méthine et qui la différencie des alcaloïdes primitifs à cycle fermé, c'est leur manière de se comporter vis-à-vis de l'anhydride acétique à chaud.

Nous avons observé que lorsqu'on chauffe au bain-marie une des bases de l'ésérine possédant encore le noyau cyclique intact, avec de l'anhydride acétique, on ne constate d'abord aucune coloration (ce qui différencie nettement ces corps de ceux la série génésérine qui se colorent de suite en rouge cerise). Mais au bout de 20 à 25 minutes la solution rosit et on voit ça et là se former dans le sein du liquide quelques points violets, celui-ci se colore en rouge uniforme et au bout de 2 heures on a une belle matière colorante violette.

La méthine d'éséréthol, seule de la série ésérinique, ne donne aucune matière colorante avec l'anhydride acétique.

Or, aucune des bases isomères résultant de l'iodométhylation de la série de la génésérine ne donne de matières colorantes avec l'anhydride acétique. Il est probable que la présence du noyau cyclique basique est indispensable pour la formation de cette matière colorante qui ne peut plus prendre naissance dès que la chaîne est ouverte.

D'autre part, nous avons établi que les nouvelles bases, ψ-génésérine-méthine, ψ-généséroline-méthine et ψ-généséréthol-méthine, bien qu'elles conservent encore dans la molécule le second oxygène de la série génésérinique en ont perdu toutes les anciennes propriétés fonctionnelles; elles se montrent toutes très stables vis-à-vis des agents réducteurs, s'iodométhylent normalement et ne donnent plus avec l'anhydride acétique de réaction colorée. Mais si elles ne possèdent plus les propriétés caractéristiques des aminoxydes elles ont de plus perdu une des propriétés essentielles de la série de l'ésérine, celle de s'hydrogéner facilement sous l'action de H naissant.

Nous allons voir dans notre prochaine note que l'ésérine et ses dérivés : éséroline, éséréthol ainsi que l'éséréthol méthine possèdent une double liaison éthylénique CH=CH (hydrocyclique ou aliphatique) et fixent, avec la plus grande facilité déjà à froid, les éléments de l'hydrogène pour donner des produits dihydrés. Or, les bases de la nouvelle série ne s'hydrogènent pas sous l'action du Zn et de HCl et se comportent à cet égard comme des produits à fonction saturée.

En rapprochant tous les faits que nous venons d'énumérer on est amené à la conclusion que la réaction entre la génésérine et CH^3I s'effectue, non pas dans un seul sens, mais dans plusieurs à la fois; ces directions sont déterminées par la structure spéciale de l'ésérinoxyde où plusieurs fonctions particulières se trouvent réunies : 1° azote de degré pentavalent engagé dans un cycle fermé et dont deux valences sont saturées par un O ou $\begin{pmatrix} OH \\ | \\ OH \end{pmatrix}$ électronégatif (ce qui rend l'équilibre de la chaîne instable) et 2° dans le voisinage de cet azote une double liaison éthylénique tendant à se transformer en liaison simple.

Chacun de ces facteurs doit jouer son rôle dans le processus de l'iodométhylation en imprimant à la réaction une direction déterminée. Ainsi l'oxygène mobile tendant à se détacher provoque la réduction partielle de l'aminoxyde avec mise en liberté d'iode ou d'acide hypoiodeux.

Ceux-ci à leur tour entrent en jeu pour donner naissance à des corps d'addition periodés et pour déterminer la rupture du noyau cyclique à l'endroit de l'azote pentavalent, en même temps que la fonction éthylénique de l'alcaloïde facilite la migration de l'oxygène en le sollicitant d'aller se fixer sur un des carbones à double liaison. A l'aide de cette interprétation s'expliquerait facilement

la formation simultanée de tous les composés qu'on trouve comme résultat de l'iodométhylation : corps periodés, bases ésériniques à cycle intact et sels ammoniums tertiaires et quaternaires d'une base à chaîne ouverte et à fonction modifiée.

Toutes ces réactions peuvent être représentées de la façon suivante :

Réactions principales.

$$[C^{12}H^{14}N(OX)]\underset{\underset{O}{\|}}{N}CH^3 \quad X \left\{ \begin{array}{l} = CONHCH^3 \text{ pour la génésérine} \\ = H \text{ pour la généséroline} \\ = C^2H^5 \text{ pour le génésérèthol} \end{array} \right\} + CH^3I$$

$$= \left[\begin{array}{c} C^{12}H^{13}N(OX) \\ | \\ (O) \end{array} \right] - \begin{array}{c} NCH^3\text{-}HI \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Iodhydrate de ψ-génésér $\left(\begin{array}{c}\text{ine}\\ \text{oline}\\ \text{éthol}\end{array}\right)$-méthine.

$$\rightarrow CH^3I \rightarrow C^{12}H^{13}N(OX) - \underset{\underset{I}{|}}{N}\left\langle \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{array}\right. \rightarrow N(CH^3)^3HI + C^{12}H^{14}N(OX)$$

(O) (O)

Iodométhylate de ψ-génésér $\left(\begin{array}{c}\text{ine}\\ \text{oline}\\ \text{éthol}\end{array}\right)$-méthine. ψ-génésérolène. ψ-éth.-génésérolène.

Réactions secondaires.

$$C^{12}H^{14}N(OX) > \underset{\underset{O}{\|}}{N}CH^3 + 2CH^3I = CH^2O + C^{12}H^{14}N(OX) > NCH^3HI$$

Aldéhyde formique. Iodhydrate d'ésér $\left(\begin{array}{c}\text{ine}\\ \text{oline}\\ \text{éthol}\end{array}\right)$

$$C^{12}H^{14}N(OX) > \underset{\underset{O}{\|}}{N}CH^3 + 2HI = H^2O + I^2 + C^{12}H^{14}N(OX) > NCH^3$$

$$\text{ou} \quad [C^{12}H^{14}N(OX)] > N\left\langle \begin{array}{l} CH^3 \\ OH \\ OH \end{array}\right. \text{(en considérant l'hydrate au lieu de l'oxyde)} + CH^3I$$

$$= \begin{array}{c} C^{12}H^{14}N(OX) - NCH^3 \\ (OH) \qquad | \\ \qquad\qquad CH^3 \end{array} + HIO$$

Acide hypoiodeux.

Ces formules ne doivent être considérées pour le moment que comme des schémas provisoires tant que nous ne serons pas parvenus à éclaircir complètement la fonction de l'oxygène dans cette

nouvelle série ψ, car jusqu'à présent les données que nous possédons sur ces corps ne nous l'ont pas encore permis d'une façon définitive.

Nous avons apporté une nouvelle preuve du rôle de l'O dans la série ψ en passant directement de la série ésérinique à cette dernière sans l'intermédiaire de l'aminoxyde (série génésérinique). Ce passage fut réalisé sur l'iodométhylate d'ésérine où l'azote basique tertiaire se trouve déjà saturé.

4° Passage de l'iodométhylate d'ésérine à l'iodhydrate de ψ-génésérineméthine.

Lorsqu'on traite une solution d'iodométhylate d'ésérine avec l'eau oxygénée du commerce on constate les phénomènes suivants. Dès l'addition des premières gouttes de H^2O^2 il se produit un fort dégagement de O cependant que la solution se trouble et que l'on voit se former un précipité brun. Peu à peu ce dernier diaparait et entre en majeure partie en solution, pendant qu'une légère quantité d'iode se dépose. La solution, neutre au début, commence par prendre une réaction alcaline, mais à mesure qu'on ajoute H^2O^2 l'alcalinité disparait. Au bout d'une heure, le dégagement de O ayant cessé, on filtre et on ajoute une nouvelle quantité de H^2O^2.

Les mêmes phénomènes se répètent : dégagement de O, précipitation du corps brun qui se redissout et dépôt d'iode. On filtre et on répète plusieurs fois ces opérations. On évapore la dernière liqueur obtenue, on reprend le précipité par très peu d'eau et on additionne la liqueur d'une solution saturée de CO^3K^2; il se précipite une huile dense composée de deux produits : l'iodométhylate non attaqué et une base qu'on enlève par plusieurs extractions à l'éther. Cette base n'est autre que la ψ-génésérine-méthine que nous avons identifiée par son iodhydrate fusible à 214° et par sa saponification en CO^2 NH^2CH^3 et ψ-génésérolineméthine (pt de f. 171°).

Le rendement n'atteint que 15 0/0 du poids de l'iodométhylate.

5° Passage de l'iodométhylate d'ésérétho l au iodhydrate de ψ-génésérétholméthine.

Ici la transformation est beaucoup plus complète et donne un rendement presque quantitatif.

On laisse agir un excès de H^2O^2 à froid sur une solution aqueuse d'iodométhylate d'ésérétho l. Quand le dégagement de O a cessé,

on filtre et on évapore. On reprend par l'eau pour éliminer un peu de matières résineuses qui se déposent pendant l'évaporation; on évapore à siccité et on cristallise le résidu dans l'alcool.

On obtient des aiguilles fondant à 212° : iodhydrate de ψ-généséréthohnéthine. La base, libérée par CO^3K^2, fournit avec CH^3I l'iodométhylate quaternaire de ψ-généséréthol méthine f. à 130-140°.

6° *Transformation de l'éséréthol méthine en généséréthol méthine.*

Si au lieu d'opérer sur l'iodométhylate d'éséréthol, on soumet la base méthine à l'action de H^2O^2, on arrive directement à la ψ généséréthol méthine.

0gr,5 d'éséréthol méthine dissous dans 15 cc. d'acétone furent traités à froid par 15 cc. de H^2O^2 à 12 volumes. Au bout de 24 h. la réaction alcaline a complètement disparu. On chasse alors l'acétone; le résidu traité par l'éther ne lui abandonne que de faibles traces d'un corps à réaction acide. Mais si on alcalinise fortement par la soude il se dépose une huile très basique qu'on enlève à l'éther. Cette huile a été identifiée avec le généséréthol méthine par son iodhydrate f. à 214°.

Il semblerait donc que la base se trouve liée, soit à un acide formé par une oxydation plus avancée, soit à H^2O^2 lui-même, et qu'elle ne soit mise en liberté que par l'action de la soude.

Signalons enfin qu'on peut réaliser le même passage du groupe ésérinique au groupe ψ par l'iode.

Les periodures, obtenus par action de l'iode sur l'iodométhylate d'ésérine et d'éséréthol et sur l'éséréthol méthine, soumis à une ébullition prolongée avec l'eau se transforment en effet partiellement en dérivés de la série ψ-généséri nique.

Nous reviendrons sur cette réaction dans une de nos notes suivantes.

N° 47. — Etude sur les alcaloïdes de la fève de Calabar (VIII). Hydrogénation dans les séries de l'ésérine, généséri ne et ψ-généséri ne ; par M. Max POLONOVSKI.

(30.5.1918).

Strauss avait déjà signalé (1) que l'ésérine fixe deux atomes d'hydrogène, à l'aide du palladium actif. Nous mêmes, lors de la réduction de la généséri ne en ésérine nous avons indiqué (2) que

(1) STRAUSS, *Ann. Chem.*, 1913, t. **401**, p. 350.
(2) POLONOVSKI et NITZBERG, *Bull. Soc. chim.*, 1915, p. 253.

par un réducteur énergique (zinc et SO^4H^2) on obtient un produit hydrogéné, à pouvoir rotatoire plus faible que celui de ces deux bases. Il nous a paru intéressant, pour la connaissance de la constitution de ces alcaloïdes, d'étudier sur toute la série les produits d'addition, en commençant par l'étude de l'hydrogénation. Dans cette note nous ne communiquerons que les premiers résultats obtenus.

Le dosage gravimétrique d'hydrogène permettant difficilement de déterminer, à un atome près, la quantité de H fixée par une molécule à poids élevé, nous avons cherché à la mesurer directement à l'aide du dispositif suivant :

On introduit une quantité pesée de bases à réduire et de zinc en rognure, dans un petit ballon muni d'un entonnoir à brome et d'un tube de dégagement relié à un appareil de Dumas, tel qu'on l'emploie pour le dosage de l'azote. Par l'entonnoir, on ajoute de l'acide chlorhydrique au 1/5 à plusieurs reprises, de manière à conduire la réduction très lentement à froid. On la termine en chauffant pour dissoudre tout le zinc, puis on chasse le restant de l'hydrogène et tout l'air du ballon en le remplissant d'eau par l'entonnoir.

On détermine d'abord, d'une part, le volume du ballon et, d'autre part, en un essai préalable sans corps à réduire, la quantité de H dégagée par le même poids de zinc. La différence entre cette quantité et celle de H formée dans chacune des réductions représente le volume fixé par la base étudiée.

A l'aide de ce procédé, nous avons dosé avec une approximation suffisante la quantité d'hydrogène fixée dans tous les dérivés hydrés que nous allons décrire.

Hydrogénation de l'ésérine.

En réduisant l'ésérine en solution chlorhydrique au 1/4, par un excès de zinc, pendant 24 heures à froid en ajoutant par petites quantités le Zn et HCl, la déviation en ce milieu acide tombe de $\alpha_D = -128°$ à $\alpha_D = -18°$. A ce moment, on alcalinise la solution par CO^3NaH d'abord, puis par CO^3Na^2 et on épuise rapidement par l'éther chaud. Celui-ci abandonne à l'évaporation un sirop très épais, incolore, ne montrant pas de tendance à cristalliser, très alcalin, peu soluble dans l'éther froid. Ses sels ne cristallisent pas : le picrate se prend difficilement en masse et fond vers 100°.

L'iodométhylate est également hygroscopique et se colore rapidement dans l'eau.

La quantité d'hydrogène fixée, lors de la réduction, est de deux atomes. C'est donc une *dihydroésérine*.

Hydrogénation de l'éséroline.

En opérant dans les mêmes conditions, on obtient une cristallisation abondante d'un sel double de $ZnCl^2$ et de chlorhydrate de dihydroéséroline, qu'on sépare par filtration. On le décompose par CO^3NaH et CO^3Na^2 et on épuise à l'éther chaud. Par concentration cristallise un corps blanc, très altérable à l'air, rougissant plus rapidement que l'éséroline. Il fond à 140°. Le dosage de H correspond à une *dihydroéséroline*. Ses sels sont hygroscopiques et oxydables. Le picrate est huileux. Seul le chlorozincate cristallise bien dans l'eau, F. 194°, $\alpha_D = -95°$ (rapporté au poids d'éséroline).

Hydrogénation de l'éséréthol.

On obtient également un chlorozincate qui commence à se déposer dès le début de la réduction, ce qui nécessite de mener la réaction à chaud. Par refroidissement, tout se prend en masse; on filtre et on décompose le sel double formé par la soude. On extrait par l'éther le *dihydroéséréthol*. C'est une huile incolore, stable à l'air, insoluble dans les alcalis, très basique. Le dosage d'hydrogène correspond à H^2.

Tous les sels sont difficilement cristallisables, sauf le chlorozincate, qui fond à 252° et est assez soluble dans l'eau chaude, mais peu soluble dans HCl dilué. Son iodométhylate ne cristallise pas.

Hydrogénation de l'éséréthol méthine.

L'hydrogénation se fait également à chaud et conduit à un sel double, très peu soluble, qui se dépose intégralement à froid. Par les alcalis on met en liberté la base réduite qu'on extrait par l'éther.

Le dosage d'hydrogène montre que l'éséréthol méthine fixe aussi deux atomes d'hydrogène, et non quatre comme on pouvait s'y attendre du fait de la nouvelle double liaison créée par l'ouverture du noyau.

La *dihydroéséréthol méthine* est une huile stable, incolore, très basique. Son chlorozincate fond à 242°. Elle donne avec CH^3I un iodométhylate cristallisé fondant à 127°.

Hydrogénation de la génésérine.

Comme on pouvait le prévoir, la génésérine demande 4H, dont 2 réduisent la génésérine en ésérine, et dont les deux autres transforment cette dernière eu dihydroésérine.

Pour obtenir une réduction complète, il faut employer un grand excès de réducteur et prolonger l'opération assez longtemps, sans quoi la quantité d'hydrogène trouvée reste de 20 0/0 au-dessous de la quantité théorique.

L'hydrogénation de la généséroline et du généséréthol nous conduirait évidemment à la dihydroéséroline et au dihydroéséréthol.

Ces expériences prouvent bien que dans toute la série ésérinique et génésérinique il existe au moins une double liaison qui, dans nos conditions de réduction, fixe 2 atomes d'hydrogène pour se saturer. Cette double liaison pourrait être hydrocyclique ou bien aliphatique, entre deux C (-CH=CH-) ou entre un azote et un carbone (-N=CH); quelle que soit sa place et sa nature elle nous rend également compte de la formation de composés d'addition halogénés, et paraît aussi être en relation avec les anomalies constatées au cours de l'action de SO^2 (1) et des isocyanates (2).

Remarquons de suite que la saturation de cette double liaison par deux hydrogènes, rend ces corps beaucoup plus oxydables. Tous ces dérivés hydrogénés rougissent très facilement à l'air, ou en solution acide.

Nous tenons aussi à faire ressortir que, contrairement à notre attente, le sodium et l'alcool, même à chaud et en excès, n'hydrogénisent aucun des corps de cette série et les laisse inaltérés.

Comme nous l'avons établi dans notre note précédente, les méthines des bases ψ, qui résultent de l'iodométhylation de la série génésérinique : ψ-génésérineméthine, ψ-généséroline méthine et ψ-généséréthol-méthine ne s'hydrogénisent pas plus en milieu acide qu'en milieu alcalin, et se comportent comme des composés saturés.

Hydrogénation de l'iodométhylate d'ésérine.

Nous avons cherché à obtenir, par une hydrogénation directe des iodométhylates de la série de l'ésérine, les iodométhylates des dérivés hydrogénés. Nous avons été surpris de constater que cette

(1) Voir notre note III, *Bull. Soc. chim.*, 1915, p. 290.
(2) Voir nos notes IV et V. *Bull. Soc. chim.*, 1916, p. 27-46.

réaction nous conduisait à des corps différents, en provoquant en même temps qu'une hydrogénation de la double liaison une rupture du noyau cyclique basique.

Nous avons opéré de la façon suivante : $2^{gr},50$ d'iodométhylate d'ésérine dissous dans 5 cc. d'alcool, furent additionnés à plusieurs reprises de Zn et de HCl jusqu'à concurrence de $1^{gr},5$ de Zn et 6 cc. de HCl. On conduit la réduction à froid pendant 10 heures. On chasse ensuite l'alcool par évaporation et on alcalinise la solution avec CO^3NaH et CO^3Na^2. On épuise le magma formé à l'éther bouillant. On dessèche l'éther sur le carbonate de potasse et on distille.

La solution éthérée concentrée laisse déposer des cristaux prismatiques, transparents, qu'on essore. Rendement $2^{gr},2$. Ce corps fond à 125°; α_D (dans l'alcool) $= +11$.

Il est peu soluble dans l'éther froid, moyennement sol. dans l'acétone, insoluble dans l'eau. Ce produit est une base soluble dans les acides, mais ne donnant pas de sels cristallisables. Son chlorozincate fond à 160°.

Par l'action des alcalis il perd les éléments de l'uréthane et donne une nouvelle base phénolique.

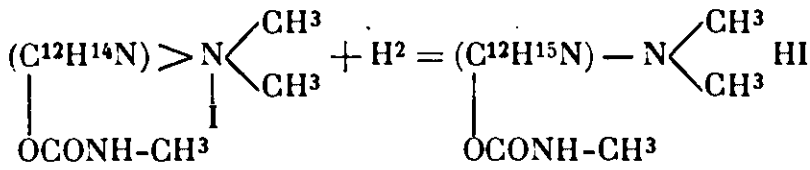
Il se combine avec CH^3I et donne un iodométhylate; chauffé avec l'anhydride acétique il reste inaltéré et ne donne pas de matière colorante, réaction que nous avons trouvée caractéristique pour les dérivés ésériniques à chaîne basique fermée.

Hydrogénation de l'iodométhylate d'éséroline.

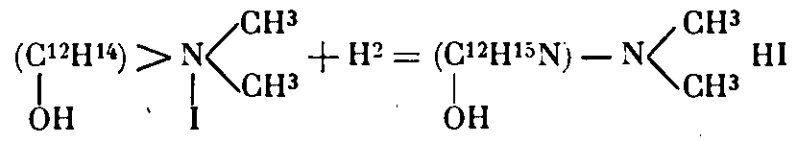
Hydrogéné dans les mêmes conditions l'iodométhylate d'éséroline fournit quantitativement un produit qui, traité par CO^3NaH et CO^3K^2, libère une base qu'on épuise par l'éther. Cette base cristallise dans l'éther chaud en prismes fusibles à 128-129°, peu solubles dans l'eau, solubles dans les alcalis caustiques et insolubles dans les carbonates alcalins. Elle est très oxydable à l'air et ses solutions rougissent très rapidement. Cette base phénolique est identique à celle que nous avons obtenue précédemment par la saponification du produit d'hydrogénation de l'iodométhylate d'ésérine.

La facilité de la mise en liberté, par le carbonate, de bases solubles dans l'éther, nous indiquait que la réduction s'accompagnait d'une ouverture de la chaîne et conduisait à un iodhydrate de base tertiaire désintégrée hydrogénée.

Les réactions pourraient se formuler de la façon suivante :



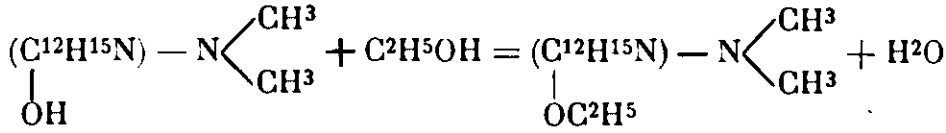
Iodométhylate d'ésérine. Iodhydrate de dihydroésérine-méthine.



Iodométhylate d'éséroline. Iodhydrate de dihydroéséroline-méthine.

Nous avons pu vérifier ces formules en ramenant ces bases hydrogénées, par éthylation, à la dihydroéséréthol méthine, que nous avions obtenue déjà par hydrogénation directe de l'éséréthol méthine, qui est elle-même une base désintégrée.

En effet, en traitant la dihydroéserolineméthine ou la dihydroésérineméthine par le toluolsulfonate d'éthyle en présence d'alcoolate de sodium, on obtient facilement l'éther éthylique, la dihydroéséréthol méthine caractérisée par son chlorozincate fondant à 242°.



Dihydroéseroline-méthine. Dihydroéséréthol-méthine.

Nous continuons l'étude de ces composés.

N° 48. — Contribution à l'étude de la réaction d'Adamkiewicz et de la transformation de l'acide glyoxylique en méthanal; par M. E. VOISENET.

(17.6.1918)

En 1874, Adamkiewicz (1) a décrit la réaction, devenue classique, productrice d'une coloration violette avec une légère fluorescence, quand on ajoute SO^4H^2 concentré à la solution d'uue matière albuminoïde dans de l'acide acétique cristallisable. Sa communication débute par une description des phénomènes de coloration observés quand on fait dissoudre du blanc d'œuf dans

(1) *Pflüger Archiv.*, 1874, t. 9, p. 156.

SO^4H^2 fort : selon toute apparence, il estimait que l'acide acétique sert simplement à modifier la couleur de cette solution.

Ensuite, on a été généralement d'avis que le produit coloré de la réaction provient entièrement de la molécule protéique même, comme résultat d'une action mutuelle entre des agrégats atomiques libérés par l'acide fort. Ainsi, Udransky (1) a envisagé ce phénomène comme une réaction du furfurol : il a été alors attribué à la présence simultanée de groupements hydrocarbonés et aromatiques, les premiers donnant naissance sous l'action de l'acide à du furfurol qui développe au contact des seconds la coloration violette.

En 1901, Hopkins et Cole (2) ont contredit avec raison cette opinion et donné une autre explication du mécanisme de la réaction en établissant que l'emploi de l'acide acétique introduit une substance indispensable à la formation du produit coloré, sous forme d'une impureté ordinairement présente et qu'ils ont cru devoir attribuer à de l'acide glyoxylique. Aussi, la réaction d'Adamkiewicz est-elle habituellement reproduite à l'aide de cet acide et encore dénommée réaction glyoxylique d'Hopkins et Cole.

En 1905, j'ai fait connaître une nouvelle réaction colorée violette des matières albuminoïdes (3), obtenue par l'action des acides SO^4H^2 ou HCl, très légèrement nitreux, en présence d'une trace d'aldéhyde formique.

Comme les précédentes, cette réaction est due à l'existence du tryptophane dans la molécule protéique. Elle résulte de la condensation de ce corps ou plutôt de ses dérivés, indol et scatol, avec l'aldéhyde formique, suivie de l'oxydation du produit par l'acide azoteux.

Pour les raisons suivantes, j'estime que la matière violette de ces réactions est la même, et que le méthanal, libre ou naissant, est le corps nécessaire et suffisant à sa production.

1° Similitude des modes de formation et de propriétés physiques et chimiques des matières colorantes.

Comme ma réaction, celles d'Adamkiewicz, d'Hopkins et Cole, peuvent être réalisées avec HCl. Comme les aldéhyréactions des albuminoïdes en général, elles exigent un oxydant, que celui-ci, à défaut de l'oxygène de l'air, préexiste dans l'acide fort ou vienne

(1) *Zeit. phys. Ch.*, 1888, t. **12**, p. 395.
(2) *Proc. Roy. Soc.*, 1901, t. **68**, p. 21.
(3) *Bull. Soc. chim.*, 1905, t. **33**, p. 1198.

d'une addition comme dans mon réactif HCl nitreux. Chacune des matières colorantes est également sensible à l'action des corps oxydants ou réducteurs. En milieu non oxydant ou en présence d'un réducteur minéral, H naissant, SO^2, H^2S, les aldéhydes formique et glyoxylique donnent une liqueur incolore par formation d'un leucodérivé. En milieu réducteur par un excès de ces aldéhydes ou de divers autres, il se forme une coloration jaune : avec l'éthanal, elle se produit même pour des traces et même en milieu oxydant, alors que le méthanal donne une couleur violette, caractère bien distinctif entre ces deux homologues voisins. Dans l'étude de ma réaction j'ai insisté sur ce double fait, que, si l'aldéhyde formique est nécessaire et l'acide azoteux utile à sa production, ces deux réactifs doivent intervenir en proportions concordantes; un excès de formaldéhyde par rapport à l'acide azoteux annihilant la coloration ou produisant, avec un acide pur, une coloration jaune ; un léger excès d'acide azoteux étant également nuisible: j'ai fait remarquer la stabilité de la couleur violette; la sensibilité formaldéhydique, dépassant le millionième, et attribué expérimentalement la coloration jaune à la condensation du méthanal principalement avec le groupement scatolique de la molécule protéique.

L'acide azoteux convient le mieux comme oxydant et la sensibilité nitreuse de ma réaction est supérieure à celle estimée par libération d'iode en présence d'amidon, à l'égard de HCl ; à celle de la diphénylamine, pour SO^4H^2. Cette suffisance d'une quantité infinitésimale d'acide azoteux justifie l'obtention des réactions d'Adamkiewicz, d'Hopkins et Cole avec un SO^4H^2 ne se colorant pas par la diphénylamine, mais exempt d'acide sulfureux, et indépendamment de la présence d'autres impuretés comme les oxydes de l'arsenic et du sélénium, ou de la propriété oxydante de sa molécule propre.

En concentration convenable, chacune des liqueurs violettes montre dans le spectre une bande d'absorption entre les lignes D et E de Fraunhofer.

2° La réaction de l'acide glyoxylique avec les matières albuminoïdes, en présence d'un acide fort, fournit une coloration violette qui doit être attribuée à de l'aldéhyde formique résultant de sa décomposition, et pouvant même y figurer comme impureté de préparation.

D'abord, l'aldéhyde formique satisfait à la réaction d'Adamkiewicz et les expériences suivantes révèlent en outre l'extrême

sensibilité de cette réaction pour cet aldéhyde, l'addition de 2 gouttes de formol à un litre d'eau fournissant une liqueur à pouvoir chromogène déjà intense.

Si à 1 cc. d'une solution de blanc d'œuf dans de l'acide acétique ne donnant pas la réaction d'Adamkiewicz, on ajoute 1 cc. de cette eau formolée, puis 3 cc. de SO^4H^2, avec les précautions opératoires connues, on obtient la coloration violette de cette réaction, avec la même fluorescence.

Si à 2 cc. de la solution d'eau formolée, on ajoute 5 gouttes de blanc d'œuf battu, puis 3 cc. de SO^4H^2, on obtient une coloration violette comme avec l'acide glyoxylique, également fluorescente.

En raison des faits précédents, si l'SO^4H^2 employé est trop pur de corps oxydants, à plus forte raison s'il est sulfureux, on n'obtient qu'une liqueur violacée ou incolore. L'acide dont je me suis servi m'a permis de reconnaître à nouveau la sensibilité nitrique de ma réaction accusée par la différence d'intensité de coloration en reproduisant ces expériences avec une eau formolée préparée avec de l'eau distillée ou de l'eau ordinaire ne contenant même que des traces de nitrates. La fluorescence observée doit être attribuée à une action destructive profonde par SO^4H^2 d'une partie de la substance protéique en excès; elle ne se produit pas avec HCl : elle s'atténue et n'est plus visible avec une dose de formaldéhyde suffisante pour faire entrer en combinaison la majeure partie ou la totalité de l'albumine en donnant une coloration violette plus intense.

Ensuite, l'acide glyoxylique est facilement décomposable en méthanal et CO^2. En chauffant avec l'eau, à 140°, le glyoxylate d'isobutyle, Bouveault et Wahl (1) ont reconnu ce fait : Hopkins et Cole eux-mêmes ont insisté sur cette propriété et paraissent en avoir fait, par ce qui suit, la base de leur attribution de la réaction d'Adamkiewicz à l'acide glyoxylique. Cette décomposition s'effectue aisément par les acides forts, notamment SO^4H^2. Les expériences suivantes avec HCl, moins violent dans ses réactions, montrent la transformation progressive, presque quantitative, de l'acide glyoxylique en méthanal.

En ajoutant dans deux tubes, 1 goutte de solution de formol à 35 0/0 dilué au centième, et 1 goutte d'une solution d'acide glyoxy-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. **31**, p. 682.

lique pur à 0gr,86 0/0, ce qui réalise une équivalence de méthanal libre et latent, puis 5 gouttes et 3 cc. de mes réactifs, eau albumineuse et HCl nitreux, après mélange, il se produit aussitôt dans la liqueur formolée, à température ordinaire, une coloration violette devenant intense en une demi-heure ; la liqueur glyoxylique n'a pris lentement qu'une légère teinte violacée : en portant au bain-marie à 50° pendant une demi-heure, la coloration de cette dernière liqueur croit progressivement, mais en restant un peu inférieure à celle de la première demeurée constante; à ce moment, l'ébullition établit sensiblement l'égalité de teinte. L'examen spectroscopique de chaque liqueur montre une raie d'absorption identique par la délimitation de ses bords en longueur d'onde.

En opérant seulement avec 2 à 3 gouttes d'eau albumineuse, la liqueur formolée donne la coloration violette, la liqueur glyoxylique une coloration orangée, stable, mais devenant violette après addition nouvelle de 3 à 2 gouttes d'eau albumineuse, assez rapidement à 50°, très lentement à froid, et avec autant d'intensité que dans l'essai précédent. L'HCl nitreux agissant sur les mêmes doses d'eau albumineuse seule, donne une liqueur incolore ou jaunâtre.

Ces deux expériences identifient, en dernière analyse, les réactions colorées de l'acide glyoxylique et du méthanal avec les albuminoïdes. La première phase de la seconde laisse entrevoir, en outre, la réaction colorée propre à l'aldéhyde glyoxylique avec ces substances. En variant ces essais comparatifs, une seule goutte d'eau albumineuse suffisant pour donner avec la dose indiquée de méthanal une coloration violette, je ne puis expliquer autrement les deux phases de ma seconde expérience avec l'acide-aldéhyde glyoxylique : dans la première, avec coloration orangée, la dose d'albuminoïde fournit la quantité de tryptophane exactement nécessaire à la combinaison propre à l'aldéhyde glyoxylique ; dans la deuxième, l'excès d'albumine favorise par l'influence de sa substance même ou celle de ses dérivés d'hydrolyse, la décomposition de la molécule glyoxylique combinée avec substitution progressive de méthanal, en raison de l'affinité de condensation de cet aldéhyde, notamment avec lesdites substances, et on obtient alors la coloration violette qui lui est propre. L'emploi de SO^4H^2 nitreux, dilué avec un tiers de son volume d'eau pour mieux éviter l'échauffement favorable à la décomposition de la molécule glyoxylique conduit aux mêmes résultats. Ces essais comparatifs montrent combien sont supérieures l'aptitude et la sensibilité réactionnelles

de l'aldéhyde formique, ce qui explique l'obtention de la réaction d'Adamkiewicz même avec un acide acétique très peu altéré, et la réalisation plus ou moins rapide de celle d'Hopkins et Cole avec un acide glyoxylique plus ou moins pauvre en méthanal libre.

D'autres expériences révèlent la transformation progressive de l'acide glyoxylique en formaldéhyde : les suivantes sont encore bien démonstratives.

En ajoutant dans deux tubes, 1 goutte des solutions formolée et glyoxylique précédentes diluées au cinquième, 2 gouttes de solution alcoolique de carbazol saturée à froid, puis 2 cc. de SO^4H^2, et mélangeant, on obtient une liqueur vert bleuâtre avec le formol, incolore avec l'acide glyoxylique ; au bain-marie à 80°-100°, une coloration verte se développe dans la seconde tandis que croit la nuance bleue de la première : finalement elles se colorent également en bleu intense.

De même, les réactions colorées du méthanal et de l'acide glyoxylique en présence d'acides forts avec le tryptophane, l'indol, le scatol, le pyrrol, le thiophène sont en dernière analyse respectivement semblables.

En ajoutant 1 goutte d'acide glyoxylique sirupeux à 3 cc. d'une solution de sulfate acide de mercure (oxyde mercurique, 5 gr. ; SO^4H^2, 20 cc. ; eau, 100 cc.), on n'obtient, ni à l'ébullition, ni après refroidissement, l'apparence d'une réduction, laquelle est immédiate avec 1 goutte de formol : après cette épreuve, si à une moitié de la liqueur glyoxylique on ajoute son volume de SO^4H^2, il se produit à chaud un dépôt cristallin de SO^4Hg^2 en lamelles rectangulaires groupées et noircissant par l'ammoniaque ; l'acide glyoxylique libre ou combiné a été décomposé par SO^4H^2 suffisamment concentré en ses constituants, méthanal et CO^2 qui se dégage en fines bulles. La première phase de cette réaction différencie en outre nettement les aldéhydes formique et glyoxylique.

La réaction colorée en bleu par sa condensation avec la diméthylaniline suivie de l'oxydation de la base formée, qui sert habituellement à caractériser l'aldéhyde formique, peut aussi être reproduite avec l'acide glyoxylique en milieu aqueux ou alcoolique, par oxydation à froid avec PbO^2 ou à l'ébullition avec $HgCl^2$. Inversement, la réaction colorée en bleu indiquée par Bœttinger (1) pour caractériser l'acide glyoxylique par condensation de sa solu-

(1) *Arch. d. Pharm.*, t. 1, p. 232.

tion alcoolique avec la diméthylaniline, suivie de l'ébullition avec une solution aqueuse de $HgCl^2$, appartient également au méthanal. Ces remarques me conduisent à étudier la combinaison de l'acide glyoxylique avec la diméthylaniline.

Les faits précédents révèlent le mécanisme de la réaction d'Hopkins et Cole et tendent à l'identifier avec la mienne. Habituellement, elle est reproduite avec une solution d'acide glyoxylique préparée par réduction de l'acide oxalique. La coloration violette est alors due en partie et directement à du méthanal dont j'ai reconnu la formation dans cette réduction opérée par l'amalgame de sodium, par Zn et SO^4H^2 ou par électrolyse : la liqueur satisfait aux caractères analytiques de cet aldéhyde et du CO^2 figure dans le dégagement gazeux.

3° *Production d'aldéhyde formique par oxydation ménagée de l'acide acétique.*

Non seulement la réaction glyoxylique des albuminoïdes apparaît en dernière analyse comme une réaction formolique, mais il suffit de lire le mémoire d'Hopkins et Cole pour reconnaître que, de l'ensemble de leurs expériences même, c'est à l'aldéhyde formique plutôt qu'à l'acide glyoxylique qu'il convenait d'attribuer le pouvoir chromogène.

Après avoir constaté que l'emploi de l'acide acétique introduit une impureté nécessaire à la réaction et avoir vérifié que divers composés, notamment l'aldéhyde formique, donnaient des résultats négatifs, ils obtinrent un résultat positif avec l'acide glyoxylique. Ils recherchèrent alors si ce corps était présent dans les spécimens d'acide acétique qui fournissaient la réaction et quelle pouvait être son origine. L'oxydation par H^2O^2 en présence de SO^4Fe, suivant la méthode de Fenton, ayant communiqué un fort pouvoir chromogène à de l'acide acétique qui n'en possédait pas, les amena à étudier ce phénomène où ils reconnurent nettement la production de l'aldéhyde formique, même en quantité relativement notable, et vraisemblablement celle de l'acide glyoxylique : « mais, il est certain, affirment-ils, que l'aldéhyde formique ne donne pas la réaction protéique, et sa formation quand on traite ainsi l'acide acétique semble fournir par cela même la preuve qu'il s'est produit de l'acide glyoxylique pendant le processus ».

Ainsi, c'est pour avoir méconnu cette propriété de l'aldéhyde formique de donner certainement la réaction protéique qu'ils l'ont attribuée vraisemblablement à de l'acide glyoxylique. Quant à leur

conviction erronée à l'égard du méthanal, il est logique d'en rapporter la cause à l'influence empêchante d'un excès de ce corps dans leur expérience de contrôle.

Au cours de leurs patientes recherches, Hopkins et Cole ont reconnu que certains produits de préparation fournissaient d'une manière typique la coloration violette, en particulier avec son caractère d'absorption spectrale : acide formique préparé au moyen de glycérine et d'acide oxalique purs ; produits de l'oxydation des acides acétique, glycolique, tartrique, de l'aldéhyde glycolique, de la glycérine et du dextrose, par H^2O^2 en présence de SO^4Fe ; ce qui les incita à admettre la formation d'acide glyoxylique dans ces phénomènes, « n'ayant jamais pu obtenir, disent-ils, une réaction protéique positive sauf avec des produits dans lesquels la présence de cet acide a été démontrée ou est très probable ». Or, j'ai constaté la production de méthanal dans toutes ces opérations, production déjà signalée à partir de l'acide glycolique par Gerhard Ollendorff, à partir de l'acide acétique par Hopkins et Cole eux-mêmes, ensuite par Dakin (1) : il résulte de l'acide formique vraisemblablement par réduction de sa molécule par elle-même. L'existence de cet aldéhyde parmi les produits de la combustion incomplète ou de l'oxydation de diverses substances organiques est d'ailleurs un fait bien connu : on conçoit dès lors que ces corps ainsi modifiés soient très propres à la production de la réaction d'Adamkiewicz.

De l'aldéhyde formique se produit donc dans l'oxydation ménagée de l'acide acétique, même par l'oxygène de l'air, surtout sous l'influence de la lumière, et ce dernier fait a été reconnu encore par Hopkins et Cole. J'ai constaté aussi la production de traces de ce corps dans la décomposition d'un acétate par SO^4H^2 et des acétates cuivrique et mercurique par voie sèche, ces sels résultant même de la saturation d'un acide ne donnant pas la réaction protéique. L'expérience montrant qu'une solution d'albumine dans un acide acétique ainsi altéré satisfait à ma réaction colorée du formol, vérifie ces diverses modalités de formation et contribue par l'étude de cette réaction à l'explication définitive de celle d'Adamkiewicz.

En résumé, l'acide acétique altéré par oxydation contient toujours au moins des traces de méthanal : même si cette cause provoque la formation d'acide glyoxylique, c'est finalement le méthanal qui lui communique le pouvoir chromogène. En conséquence,

(1) *Am. chem. Journ.*, 1910, t. **44**, p. 41.

j'estime qu'il convient, théoriquement et pratiquement de substituer à la réaction glyoxylique, la réaction formolique, comme il suit :

Réactifs. — Blanc d'œuf battu ; lait ; caséine. SO^4H^2 pur dilué avec 1/3 de son volume d'eau ; HCl pur ; formol commercial dilué au centième ; solution de NO^2Na ou NO^2K à 1 0/0.

Mode opératoire. — A 5 gouttes de blanc d'œuf, on ajoute 3 cc. de SO^4H^2, puis après dissolution de l'albumine, 1 goutte de formol ; il se développe une coloration jaune que l'addition d'une goutte de nitrite change en belle couleur violette.

A 1 cc. de lait, on ajoute 3 cc. d'eau, puis 3 cc. de SO^4H^2 ; on porte à l'ébullition et on introduit successivement une goutte de formol et de nitrite.

A une pincée de caséine, on ajoute 4 cc. d'eau, puis 3 cc. de SO^4H^2 ; on porte à l'ébullition et on introduit successivement une goutte de formol et de nitrite.

Mêmes opérations avec l'acide chlorhydrique concentré, mais sans addition d'eau.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur une nouvelle méthode de détermination du poids atomique de l'iode (II); **M. GUICHARD** (*Ann. de Chim.*, t. **7**, p. 5-50; 1 et 2.1917). — Voir *Bull.* (4), t. **18**, p. 286.

Note préliminaire concernant l'influence de l'acide borique sur la conductibilité électrique du diacétyle ; **J. BOESEKEN** et **G. v. HOEK OSTENDE** (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **37**, p. 162-164; 2.1918). — L'étude de la conductibilité des sol. aq. d'ac. borique additionnées de diacétyle montrent que ce dernier doit former un dihydrate en sol. concentrée. P. CARRÉ.

Sur les chlorures et les chlorosels de l'iridium; **M. DELÉPINE** (*Ann. de Chim.*, t. **7**, p. 277-340 ; 5 et 6.1914). — Exposé général des résultats publiés partiellement au *Bulletin* depuis dix ans. R. FABRE.

Sur la non formation d'une o-tolylhydrazone du lactose, une affirmation de sa structure moléculaire, et sur son identi-

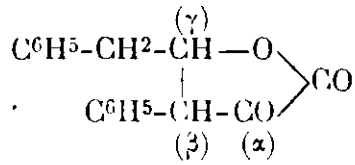
fication indirecte; A. W. Van der HAAR (*R. Tr. Ch. P. B.*, **t. 37**, p. 251-253; 2.1918). — Le lactose ne donne pas d'*o*-tolylhydrazone dans les conditions où le *d*-galactose forme une *o*-tolylhydrazone et où le *d*-glucose n'en forme pas. On peut en conclure que dans le lactose c'est le groupe CHO du glucose qui est resté libre, tandis que c'est le groupe CO du galactose qui est combiné. Le lactose peut être identifié, après hydrolyse, par la formation d'*o*-tolylhydrazone du galactose. P. CARRÉ.

Les trois trichlorobenzènes et leur réaction avec le méthylate de sodium; A. F. HOLLEMAN (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **37**, p. 195-204; 2.1918). — La réaction de CH^3ONa sur le trichlorobenzène-1.2.3, à 180°, fournit les deux dichloro-2.6 et 2.3-phénols, avec une proportion prépondérante de l'isomère-2.6; il se forme aussi du dichloro-2.3-anisol et peut être du dichloro-2.6-anisol. Le trichlorobenzène-1.2.5 donne principalement du dichloro-2.5-phénol avec une très faible quantité de l'anisol correspondant. Dans le cas du trichlorobenzène-1.3.5 il se forme surtout du dichloro-1.3-anisol avec un peu de dichloro-1.3-phénol. La vitesse de la réaction de CH^3ONa sur les trichlorobenzènes est beaucoup plus élevée que celle des dichlorobenzènes avec le même réactif; l'isomère 1.3.5 est celui qui est le plus facilement attaquable. P. CARRÉ.

Sur une réaction des composés aromatiques nitrés; S. C. J. OLIVIER (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **37**, p. 241-244; 2.1918). — Le produit d'addition de $AlCl^3$ avec le chlorure de l'ac. *m*-nitrobenzène-sulfonique peut exister sous les deux formes colorée et incolore. L'auteur admet que la forme incolore correspond à la fixation de $AlCl^3$ sur le groupe SO^2; tandis que dans la forme colorée $AlCl^3$ est fixée sur le groupe NO^2. P. CARRÉ.

Sur les sels de l'acide complexe : pyrocatéchine-borique; J. BOESEKEN, A. OBREEN et A. van HAEFTEN (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **37**, p. 184-194; 2.1918). — Les sol. aq. renfermant de la pyrocatéchine et de l'ac. borique, saturées par les bases minérales ou organiques donnent des sels complexes peu solubles dans l'eau. Les *sels de Am, K et Rb* sont de la forme $(C^6H^4O^2)^3B^2O^4Am^2$; le *sel d'aniline* a pour composition $(C^6H^4O^2)^2B^3O^{12}(C^6H^5NH^2)^5$; le *sel de diméthylaniline* répond à la formule $(C^6H^4O^2)^3BH^2[C^6H^5N(CH^3)^2] + 5H^2O$; le *sel de p-chloraniline* correspond à $(C^6H^4O^2)^7B^3O^5(Cl.C^6H^4NH^2)^3 + 4H^2O$. P. CARRÉ.

Sur l'acide phénylpyruvique; **Mlle R. HEMMERLÉ** (*Ann. de Chim.*, t. **7**, p. 226-276; 3 et 4.1917). — Prép. et formes tautomères de l'ac., voir *Bull.* (4), t. **15**, p. 5 et 529, t. **17**, p. 328. *Phénylpyruvate de Na*, C^6H^5-CH^2-CO-$CO^2Na + H^2O$; H^2O de crist. ne part pas à 100°, mais s'en va par évaporation de la sol. au B.-M. *Phénylpyruvate de méthyle*, $C^9H^7O^3.CH^3$. Eb. à reflux, 2 heures, du phénylpyruvate de Na et CH^3OH, en prés. SO^4H^2. On ppte par H^2O. Fines aig. incol., F. 75°. Insol. H^2O, sol. alc., éther, C^6H^6. Déc. à l'air en $C^6H^5.CHO$. Par KOH, donne ac. diphénylpyruvique par aldolisation. *Phénylpyruvate d'éthyle*, $C^9H^7O^3.C^2H^5$. Même prép., F. 45°. Mêmes prop. *Acétate de l'acide phénylpyruvique*, C^6H^5-CH=C$<^{OCOCH^3}_{CO^2H}$. Eb. à reflux, 1 heure, anh. acétique et ac. phénylpyruvique. L'acétate crist. par add. d'H^2O. F. 168°, sol. alc., éther. *Acétate de l'acide benzylpyruvique*, C^6H^5-CH^2-CH=C$<^{OCOCH^3}_{CO^2H}$, même prép., F. 125°. *Ac. diphénylpyruvique*, $\begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH\text{-}COH\text{-}CO^2H \\ | \\ C^6H^5\text{-}CH\text{-}CO\text{-}CO^2H \end{matrix}$, aldolisation d'éther phénylpyruvique par NaOH à l'ébull. L'ac. phénylpyruvique non transf. est sép. par sa comb. bisulfitique stable en prés. des ac. dil. froids. Aig. incol. F. 194° (déc.). Insol. H^2O, $CHCl^3$, C^6H^6, sol. alc., éther, acétone. Chauffé avec H^2O, donne CO^2 et l'*α-oxo-β-phényl-γ-benzylbutyrolactone* :

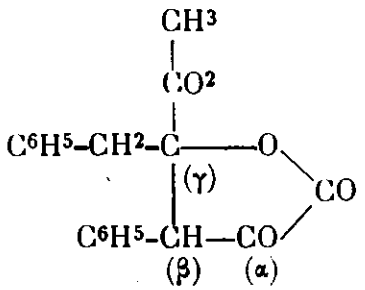


F. 171°. *Diphénylpyruvate de méthyle*, $C^{18}H^{14}O^6(CH^3)^2$. Sel de K et CH^3I, en sol. CH^3OH, 2 heures, à 100°, en tube scellé. On ppte par H^2O. F. 101°. Sol. alc., éther. *Diphénylpyruvate d'éthyle*, $C^{18}H^{14}O^6(C^2H^5)^2$. F. 102°. *Ether méthylique de l'ac. α-oxo-β-phényl-γ-benzylbutyrolactone-γ-carbonique* (I), prép. par condensation du phénylpyruvate de CH^3, au moyen de NaOH à froid, et pptation par $C^2H^4O^2$. Gros crist. F. 160°, sol. alc., éther, C^6H^6; insol. H^2O, ligroïne. $C^2H^4O^2$ le saponifie à chaud et donne finalement CO^2 et α-oxo-β-phényl-γ-benzylbutyrolactone. Existe sous la forme énolique (II); donne des sels et des éthers de l'oxolactone, tels que (III).

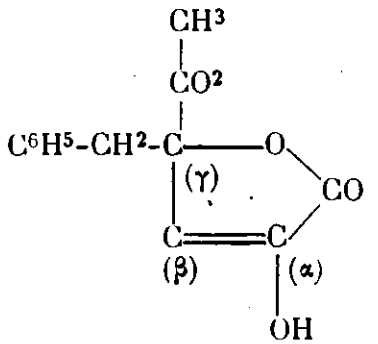
L'*éther éthylique* de l'ac. précédent se prép. de même et possède les mêmes propr. L'alcoylation du noyau oxolactone a lieu en

traitant en tube scellé au B.-M., 2 heures, une sol. alc. d'éther neutralisé, et une quantité équimol. d'iodure d'alcoyle; les éthers précédents donnent chacun un dér. méthylé et éthylé en (α),

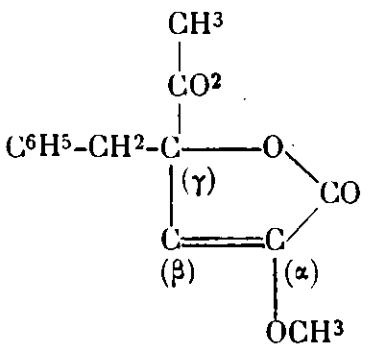
(I)



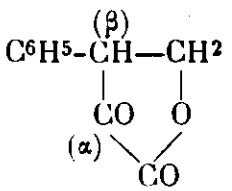
(II)



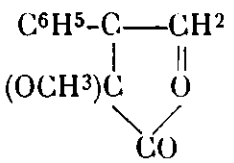
(III)



étudié par l'auteur. Les oxolactones d'Erlenmeyer peuvent donc exister sous 2 formes tautomères. α-*oxo*-β-*phénylbutyrolactone* :



prép. par condens. de l'ac. phénylpyruvique, en présence d'HCl, au B.-M., 2 heures; F. 202°. Insol. éther, C^6H^6, peu sol. alc. froid. Sol. alc. colorée en vert par $FeCl^3$. Se dissout lentement dans CO^3KH au B.-M. Sa *semicarbazone*, sol. CO^3KH froid, peu sol. éther, F. 220°. Son *éther méthylique* se prép. en chauffant en tube scellé, 2 heures, au B.-M., 1 mol. oxolactone, 1 mol. KOH, en sol. CH^3OH, et 1 mol. CH^3I. F. 84°. Aucune col. par $FeCl^3$, insol. CO^3Na^2. Sa chaîne lactonique est très stable et sa formule correspond à la forme énolique :

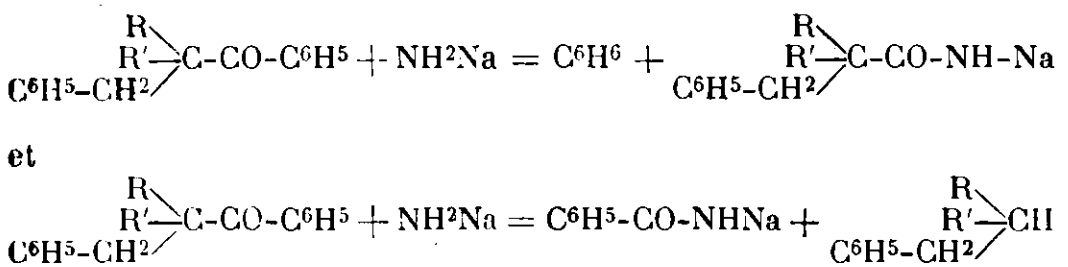


Ne donne pas de semicarbazone. R. FABRE.

Sur le mécanisme de la formation de la benzophénone d'après Friedel et Crafts ; S. C. J. OLIVIER (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **37**, p. 205-240 ; 2.1918). — Les mesures cryoscopiques montrent qu'en solution benzénique la combinaison $C^6H^5.CO.C^6H^5.AlBr^3$ forme facilement des molécules associées; cette combinaison peut également s'unir avec un excès de $AlBr^3$, tandis que cela ne se produit pas pour le bromure de benzoyle en excès. Les molécules plus associées $(C^6H^5COBr.AlBr^3)^n$ sont notablement plus actives comme molécules réagissantes que les molécules moins ou non associées ; ceci se manifeste par une constante de réaction plus grande pour les concentrations plus élevées ; ce n'est donc pas l'action catalytique de $AlBr^3$ combiné à C^6H^6 qui cause les constantes plus grandes des solutions plus concentrées. Un excès de bromure de benzoyle ne se combine pas facilement avec la combinaison additionnelle et n'influence pas la vitesse de réaction, tandis qu'un excès de $AlBr^3$ se combine immédiatement avec le composé $C^6H^5.CO.C^6H^5.AlBr^3$ et vraisemblablement aussi avec $C^6H^5.COBr.AlBr^3$ en solution benzénique et influence énormément la vitesse de réaction. L'association de la combinaison additionnelle du $AlBr^3$ en solution dans CS^2 se trouve augmentée par la présence de C^6H^6. P. CARRÉ.

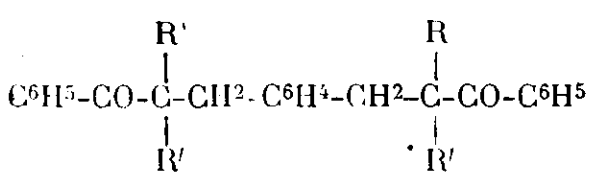
Synthèses au moyen de l'amidure de sodium. Préparation et étude de nouvelles mono et dicétones ; Ph. DUMESNIL (*Ann. de Chim.*, t. **7**, p. 70-116 ; 7 et 8 1917). — Les dialcoylacétophénones suivantes ont été prép. par le proc. de MM. Haller et Bauer (voir *Bull.* (4), t. **5**, p. 845). *Méthyléthylacétophénone.* R^t 90 0/0, $Eb_{760} = 230°$; *oxime*, F. 82°. *Méthylpropylacétophénone*, R^t 80 0/0, $Eb_{760} = 244°$; *oxime*, F. 76°. *Ethylpropylacétophénone*, R^t 75 0/0, $Eb_{760} = 257°$; *oxime*, $Eb_{25} = 150°$. Ces cétones sont des liq. huileux, insol. H^2O, sol. solv. org. Par réduction par Na et C^2H^5OH, on obtient les alc. *Propylméthyl-1-phénylcarbinol*, $Eb_{13} = 120°$, son *éther acétique*, $Eb_{10} = 123°$. *Butylméthyl-1-phénylcarbinol*, $Eb_{12} = 126\text{-}127°$, son *éther acétique*, $Eb_{13} = 136°$. *Butyléthyl-1-phénylcarbinol*, $Eb_{11} = 134°$, son *éther acétique*, $Eb_{12} = 144°$. Ces dér. sont des liq. incol., sol. solv. org., insol. H^2O. Les benzyldialcoylacétophénones dér. des cétones précédentes par action de NH^2Na et $C^6H^5\text{-}CH^2Cl$. *Méthyléthylbenzylacétophénone*, $Eb_{18} = 201°$. *Méthylpropylbenzylacétophénone*, R^t 60 0/0, $Eb_{40} = 235°$. *Ethylpropylbenzylacétophénone*, R^t 60 0/0, $Eb_{20} = 223°$. Ces cétones sont des liq. huileux incol., dont la dernière seule a été obt. en crist. F. 52°. Elles sont insol. H^2O, sol.

solv. org. Leurs oximes n'ont pu être prép. ainsi que les alc. correspondants. Par action de NH^2Na en excès, on observe une scission de la mol. suivant les 2 équations suivantes :



et

L'équilibre entre ces réactions parait indépendant de T et de la durée de chauffe. En maintenant 6 h. à l'éb., au bain d'huile, 50 gr. de méthyléthylacétophénone, en sol. dans xylol, avec 30 gr. NH^2Na pulv., et en traitant par H^2O, on obtient un résidu visqueux qui donne par fractionnement le *benzyl-2-butane*, liq. mobile, sol. solv. org., insol. H^2O, $Eb_{15} = 102°$, et l'*amide méthyléthylbenzylacétique*, liq. épais légèr' jaune, sol. solv. org., peu sol. ligroïne, insol. H^2O, $Eb_{25} = 195°$. On obtient de même l'*amide méthylpropylbenzylacétique*, crist. incol., F. 81° et le *benzyl-2-pentane*, liq. mobile, sol. solv. org. $Eb_{25} = 110°$; l'*amide éthylpropylbenzylacétique*, liq. incol. visqueux, peu sol. ligroïne, $Eb_{25} = 223°$, et le *benzyl-3-hexane*, $Eb_{24} = 120°$. Des amides dérivent l'*ac. méthyléthylbenzylacétique*, crist. incol., $Eb_{18} = 180°$, F. 31°, l'*ac. méthylpropylbenzylacétique*, crist. incol., F. 47°, et l'*ac. éthylpropylbenzylacétique*, liq. incol., $Eb_{18} = 201°$. Ces ac. sont sol. solv. org. et lessives alcalines, insol. H^2O. — En faisant agir sur le dér. sodé de l'isopropylphénylcétone, en sol. C^6H^6, le bromure d'*o*-, *m*- ou *p*-xylène, 6 h. au B.-M., on obtient des dicétones du type :



o-di(méthyl-2-benzoyl-2-propyl)benzène, crist. blancs, F. 68°, $Eb_{18} = 300°$ environ, sa *dioxime*, crist. blancs, sol. $C^2H^4O^2$ et cymène b^ts, insol. solv. ord. F. 240°; *m-di(méthyl-2-benzoyl-2-propyl)benzène*, crist. volumineux, F. 44°, $Eb_{15} = 300°$ environ, sa *dioxime*, poudre crist., sol. $C^2H^4O^2$, F. 210°; *p-di(méthyl-2-benzoyl-2-propyl)benzène*, aig. blanches, F. 113°, $Eb_{15} = 300°$ environ; sa *dioxime*, poudre crist., même sol. que les précédentes F. 278°. Ces 3 dicétones sont sol. dans les solv. org. usuels, et

insol. H^2O. Les semicarbazones et les monoximes n'ont pu être obtenues. L'action de NH^2Na donne les amides des ac. bibasiques correspondants qu'on obtient par trait^t par SO^4H^2 à 50 0/0, 7 h. à 130°, en tube scellé. *Amides des ac. o- m- ou p-xylylène-bis-diméthylacétiques*, crist. blancs, sol. solv. org., sauf ligroïne, un peu sol. eau b^{te}, sol. $C^2H^4O^2$; fondent respectivement à 130°, 162° et 238°. *Ac. o-xylylène-bis-diméthylacétique*, prismes, F. 135°. *Ac. m-xylylène-bis-diméthylacétique*, crist. petits, F. 155°. *Ac. p-xylylène-bis-diméthylacétique*, aig. feutrées, F. 217°. Ces ac. sont sol. solv. org., sauf éther et ligroïne qui les dissolvent peu, sol. lessives alcalines et carbonates, insol. H^2O. R. FABRE.

Sur les combinaisons bisulfitiques des colorants azoïques (II); **N. N. WOROSHTZOW** (*Ann. de Chim.*, t. **7**, p. 50-113; 1 et 2.1917). — Dans la partie expérimentale de son mémoire, l'auteur décrit plusieurs groupes de comb. bisulfitiques obtenues : 1°, avec quelques dér. simples des naphtols, *bisulfite de Na et de 1.5-aminonaphtoldiazophénol*, $C^{16}H^{15}N^2SO^5Na.5H^2O$, crist. jaunes très brillants; 2°, avec les ac. sulfaniliques copulés avec les naphtols ou les naphtylamines, *bisulfites de Na et d'ac. o- m- ou p sulfanilique diazo α ou β-naphtol*, $C^{16}H^{12}N^2S^2O^7Na$, crist. jaunes, sol. H^2O, saponifiés par alcalis. Parmi ceux-ci, le dér. de l'ac. *p*-sulfanilique et du β-naphtol est la 1re mat. colorante de ce groupe utilisée en teinture sous le nom de *narcéine*, se fixant sur libre par facile saponification; 3°, avec les ac. aminobenzoïques copulés avec les naphtols ou les naphthylamines : *bisulfites de Na et de l'ac. o- m- ou p-aminobenzoïque-diazo-α ou β-naphtol*, $C^{16}H^{13}N^2SO^5Na$, crist. jaunes ou orangés; 4°, avec l'α-naphtol-bis-azoaniline, crist. rouge foncé. Pour certains comp. amino-azoïques (*p*-diméthylaminoazobenzène, *p*-nitranilinediazodiphénylamine ou résorcine-bis-azoaniline), l'addition de SO^3NaH est complexe; il y a échange du groupe aminogène avec un groupe sulfoné, et ce cas de sulfonation dû à l'action de SO^3NaH sur les azoïques sera étudié ultérieurement. R. FABRE.

Condensation sous l'action de la potasse, du cyclohexanol avec l'alcool isopropylique; synthèse de l'alcool cyclohexylisopropylique; **M. GUERBET** (*C. R.*, t. **164**, p. 952; 6.1917). — Voir *Bull.* (4), t. **21**, p. 202.

Nouveau dosage volumétrique du molybdène et du vanadium dans les aciers; **TRAVERS** (*C. R.*, t. **165**, p. 362; 9.1917). — Méthode basée sur la réduction par $TiCl^3$ de MoO^3 et de V^2O^5. On

utilise une sol. chlorhydrique de $TiCl^3$ telle que 1 cc. corresponde à $0^{gr},001$ Fe. L'acier est attaqué par SO^4H^2 à 1/20; Fe est oxydé par MuO^4K pulv., puis séparé par NaOH b^{te}. On réduit alors la liqueur molybdique par $TiCl^3$ dont on titre l'excès par $FeCl^3$ à 1 gr. 0/00, en présence de KCNS. Pour une conc. de $0^{gr},05$ 0/00 de Mo et une ac. de 1 0/0 HCl, la réduction a lieu suivant l'équation : $2MoO^3 = Mo^2O^5 + O$, La précision est de 1/50 pour un acier à 1 0/0 de Mo. Le même mode opératoire s'applique au V. Si l'acier contient Mo et V, ils sont dosés simultanément, puis V est déterminé colorimétriquement par la réaction de H^2O^2.

R. FABRE.

Sur une méthode nouvelle de destruction des tissus pour la recherche de l'arsenic et l'examen de leurs cendres; A. GAUTIER P. CLAUSMANN (*C. R.*, t. **165**, p. 11; 7.1917). — La méthode de destruction par le mélange sulfo-nitrique, précédemment proposée (*Bull.* (3), t. **29**, p. 639 et 859) est d'une exécution laborieuse et délicate et peut laisser quelques doutes lorsqu'il s'agit de traces très faibles d'As. Les auteurs indiquent le proc. suivant, plus sûr et plus rapide. La substance est chauffée à l'étuve à 300° jusqu'à ce qu'elle soit broyable au mortier. On la mélange alors avec 2 à 3 0/0 de son poids sec de CaO vive, éteinte dans un peu d'eau, et on la chauffe au rouge naissant. En 2 h. la matière est brûlée; on reprend les cendres poreuses, blanc grisâtres, par SO^4H^2 dilué. On porte à l'ébullition, on filtre et on concentre à fumées blanches. Le résidu, étendu de 10 volumes d'eau, est versé dans l'appareil de Marsh. Une recherche d'As par cette méthode peut se faire en 8 h. et évite les erreurs dues aux trop nombreux réactifs, souvent difficiles à obtenir très purs. On peut retrouver ainsi et doser les éléments minéraux à oxydes fixes ($B(OH)^3$, PO^4H^3, SiO^2, F, Ni, Ag, Cu). La méthode est moins sûre pour Hg et Pb. R. FABRE.

Note sur la neutralisation des huiles en général et de l'huile d'olive en particulier d'après le procédé Rouhaud; P. LE NAOUR (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 243-246; 10.1917). — Ce procédé de neutralisation repose sur ce fait que $CO^3Na^2 + 10\,H^2O$, dissous à 40° dans le 1/10 de son poids d'H^2O donne une sol. correspondant au maximum de solubilité du sel et susceptible de saturer les ac. libres des huiles portées à cette T, sans émulsionner le corps gras. On facilite la séparation de l'huile et du savon formé, en opérant un relargage à NaCl. On évite par cette méthode l'emploi d'alcool. R. FABRE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 49. — Sur une base nouvelle complexe de l'osmium ; par M. L. TSCHUGAEFF.

(2.8.1918).

On connaît actuellement plusieurs séries de sels correspondant aux acides complexes de l'osmium, par exemple les chloroosmiates, les osmyloxalates, les osmiamates, etc. Par contre on ne connaît qu'une seule *base* complexe bien caractérisée de ce métal. La série de sels correspondant à cette base est connue sous le nom de sels de l'osmyldiammonium $(OsO^2.4NH^3)X^2$.

J'ai réussi tout récemment à découvrir une nouvelle série de sels d'une base complexe contenant l'osmium et la *thiourée* $(NH^2.CS.NH^2)$ en même temps (1). Le chlorure de cette base a été préparé en partant des chloroosmiates solubles d'après le procédé suivant.

On mélange 1 gr. de Na^2OsCl^6 et $1^{gr},5$ de thiourée en solution aqueuse additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et on chauffe à l'ébullition pendant quelques minutes. Le liquide, qui se colore en rouge foncé, est filtré encore tiède et additionné après refroidissement d'acide chlorhydrique concentré et de chlorure de lithium solide en excès (l'addition de LiCl n'a d'autre but que d'augmenter autant que possible la concentration des ions Cl^- dans le liquide).

(1) Une série de composés complexes que la thiourée engendre avec des sels platineux et palladeux a fait l'objet d'un travail excellent, exécuté en 1893 par M. N. Kournakow (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1893). Tout récemment, un de mes élèves, M. Lebedinski, a préparé des composés caractéristiques de la thiourée avec les sels de rhodium et de l'iridium. Il en continuera l'étude.

On obtient ainsi un précipité cristallin qui s'est manifesté comme un mélange de deux corps se distinguant très nettement l'un de l'autre par leur solubilité différente dans l'alcool. Celui qui représente le produit principal de la réaction est parfaitement soluble dans l'alcool à 95°, tandis que l'autre est presque insoluble dans ce dissolvant. Ce n'est que du corps soluble que nous allons nous occuper dans la note actuelle (1). Pour obtenir ce corps à l'état de pureté on épuise le produit brut par de l'alcool à froid, on filtre et on détermine la cristallisation dans le liquide filtré par addition ménagée d'éther pur. Pour plus de sûreté il est préférable de répéter cette opération encore une fois. On obtient ainsi des tables quadratiques, d'apparence rouge brunâtre, présentant des reflets métalliques et facilement solubles dans l'eau avec une couleur rouge magnifique très intense.

Pour analyser cette substance il est très commode de se servir de la propriété qu'elle possède de subir une oxydation profonde par l'action de l'eau oxygénée en solution aqueuse et à l'ébullition. La solution rouge est parfaitement décolorée en quelques instants, le soufre se transformant en acide sulfurique et l'osmium passant à l'état de tétroxyde volatil.

En se servant d'une cornue munie d'un réfrigérant descendant et d'un récipient rodé à l'émeri on peut facilement recueillir le tétroxyde dans une solution d'iodure de potassium additionnée d'acide sulfurique dilué, tandis que le chlore et le soufre sont dosés dans le résidu. Le dosage de l'osmium peut être effectué d'après la méthode volumétrique proposée par M. Klobbie et notamment par titrage de l'iode mis en liberté d'après la réaction :

$$OsO^4 + 4HI = OsO^2 + 2I^2 + 2H^2O$$

avec une solution 1/10 normale d'hyposulfite de soude ; ou bien, ce qui est de beaucoup préférable, on précipite l'osmium à l'état de sulfure en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans le liquide chauffé à l'ébullition et on réduit le sulfure par calcination dans un courant d'hydrogène, en se servant d'un creuset de Gooch.

Pour le dosage de l'azote je me suis servi de la méthode de Kjeldahl.

(1) L'autre composé dont il est question, celui qui est presque insoluble dans l'alcool, cristallise en prismes courts ; il est facilement soluble dans l'eau. Il semble, d'après deux analyses préliminaires, que ce corps possède la même composition centésimale que le chlorure décrit dans le texte.

Voici les résultats des analyses :

	Trouvé.	Calculé pour la formule $[Os.6(NH^2.CS.NH^2)]Cl^3.H^2O$.
Cl	13.57	13.78
S	27.75-24.54	24.92
Os	25.10	24.73
N	21.86	21.78
H^2O	1.83	2.33

L'eau de cristallisation est facilement éliminée à 125°. On voit que ces résultats sont bien d'accord avec la formule brute $Os.Cl^3.6(NH^2.CS.NH^2).H^2O$ correspondant à l'osmium trivalent. Il faut donc admettre que l'osmium passe par l'action de la thiourée de l'état tétravalent à l'état trivalent. En admettant pour ce métal l'indice de coordination 6 on est porté à déduire, pour le chlorure dont il est question, la formule développée $[Os.6(NH^2.CS.NH^2)]Cl^3.H^2O$ correspondant à la base complexe $[Os.6(NH^2.CS.NH^2)](OH)^3$. Cette supposition d'après laquelle notre base se rattacherait aux sels complexes : luteo-chroniques, cobaltiques, rhodiques et iridiques :

$$(Cr.6NH^3)X^3, \quad (Co.6NH^3)X^3, \quad (Rh.6NH^3)X^3, \quad (Ir.6NH^3)X^3$$

est corroborée par les résultats suivants des mesures cryoscopiques exécutées avec le chlorure rouge en solution aqueuse :

C	Δ	M	*i*
2,249	0,22	194,3	3,97
4,592	0,40	213,5	3,61

C étant la concentration (en poids), Δ la dépression du point de congélation, M le poids moléculaire observé et *i* le coefficient d'ionisation de Van't Hoff. Le chlorure rouge est donc dissocié en 4 ions. Les mesures de la conductivité électrique moléculaire (en solution aqueuse à 25°) conduisent exactement au même résultat : $\mu = 407,1$ pour la dilution de 1000 litres. Aussi le chlorure se prête-t-il aux réactions de double échange. On obtient ainsi une série de sels colorés en rouge, dont la plupart sont très solubles dans l'eau. Le chloroosmiate, le chlororhodite, le chloroiridite, le ferro- et le ferricyanure se distinguent par une solubilité bien inférieure. Ils sont précipités par addition des sels solubles des acides complexes correspondants à une solution du chlorure rouge.

L'étude de ces composés intéressants est poursuivie dans notre laboratoire.

N° 50. — Transformation directe des chlorures d'acides en nitriles par catalyse; par Alph. MAILHE.

(26.7.1918)

Jusqu'à présent, on n'a jamais pu passer directement des chlorures d'acides aux nitriles correspondants. Ces chlorures d'acides réagissent sur l'ammoniac, pour donner l'amide, et celle-ci doit être ensuite déshydratée pour obtenir le nitrile.

J'ai pensé, qu'à la manière des éthers-sels, qui m'avaient conduit du premier coup aux nitriles, lorsqu'on les fait réagir sur le gaz ammoniac, en présence d'un catalyseur déshydratant (1), les chlorures d'acides, fourniraient immédiatement les nitriles dans les mêmes conditions :

$$(1) \qquad RCOCl + NH^3 = RCN + H^2O + HCl$$

Effectivement, lorsqu'on dirige sur de l'alumine, chauffée vers 490-500°, des vapeurs de *chlorure de benzoïle*, C^6H^5COCl et du gaz ammoniac, on obtient une transformation presque totale du chlorure en *benzonitrile*, C^6H^5CN. Le liquide recueilli à la sortie du tube à catalyse est constitué par deux couches, une inférieure aqueuse et une supérieure, qui soumise à la rectification passe toute entière à la distillation, entre 188-190°. Elle sent fortement les amandes amères; elle fournit une combinaison cristallisée avec la solution chlorhydrique de chlorure cuivreux. Enfin, par hydrogénation sur nickel, elle fournit du toluène et de la benzylamine. Ces réactions sont caractéristiques du benzonitrile.

Le *chlorure d'isovaléryle*, $(CH^3)^2.CH.CH^2COCl$, qui bout à 113°, se change, dans les mêmes conditions que précédemment, en nitrile isovalérique, $(CH^3)^2CH.CH^2.CN$, bouillant à 128-129°.

Il en est de même du *chlorure d'isobutyrile*, $(CH^3)^2.CH.COCl$, et du *chlorure de propionyle*, $CH^3.CH^2.COCl$, qui fournissent respectivement, quand on les dirige en même temps que du gaz ammoniac sur de l'alumine chauffée à 490-500°, le *nitrile isobutyrique*, $(CH^3)^2CHCN$, bouillant à 108°, et le *nitrile propionique*, CH^3CH^2CN, qui bout à 92°.

Ces trois nitriles aliphatiques ont été identifiés par leur transformation en amines correspondantes par hydrogénation sur le nickel divisé, chauffé vers 200°.

En examinant la formule (1), on voit que la réaction de formation du nitrile, fournit de l'eau et de l'acide chlorhydrique. Ce

(1) *C. R.*, t. **166**, p. 36 et 121.

dernier, au contact du gaz ammoniac en excès, donne du chlorure d'ammonium; mais à la température où s'effectue la réaction, ce sel ne peut pas exister et il est dissocié au fur et à mesure de sa formation. Mais, il n'en est pas de même aux deux extrémités du tube qui sont toujours moins chauffées que la partie qui supporte le catalyseur. A l'entrée, il se forme l'amide par action du gaz ammoniac sur le chlorure d'acide, et le tube capillaire qui amène le chlorure d'acide s'obstrue rapidement. D'autre part, dans le tube à dégagement qui communique avec le récipient où vont se condenser les produits de la réaction, le gaz chlorhydrique et l'ammoniaque forment de nouveau du chlorure d'ammonium, et comme ce sel ne peut plus être dissocié à la température ordinaire où se trouve ce tube à dégagement, il ne tarde pas à se produire une obstruction.

Il est facile de remédier à ces deux inconvénients de la manière suivante : On évite d'abord la formation stable de l'amide, si on fait arriver le tube capillaire qui amène le chlorure d'acide, bien avant dans l'intérieur du tube catalyseur, à un point où la température est assez élevée pour volatiliser l'amide. D'autre part, si l'on introduit l'autre extrémité du tube catalyseur dans un gros bouchon muni d'une allonge à large goulot, le chlorure d'ammonium viendra se condenser dans cette allonge en même temps que le nitrile formé. Grâce à ce double dispositif, très facile à réaliser, j'ai pu transformer sans aucun inconvénient, 100 grammes de chlorure d'isobutyrile en nitrile.

N° 51. — Sur quelques matières colorantes azoïques dérivées de la *m*-phénétidine; par MM. Frédéric REVERDIN, Auguste RILLIET et Camille VERNET.

(1.6.1918).

Nous nous proposons de rendre compte, dans les lignes qui vont suivre, de la suite des recherches entreprises par l'un de nous, avec la collaboration de J. Lokietek (1), sur la *m*-phénétidine et quelques-uns de ses dérivés.

Ces nouvelles études avaient pour but d'examiner les propriétés tinctoriales et la valeur des colorants azoïques susceptibles d'être obtenus avec la *m*-phénétidine; elles ont été interrompues à plusieurs reprises par le fait des circonstances actuelles et terminées il y a plus d'une année déjà (fin 1916).

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1915, t. **17**, p. 406 et 1916, t. **19**, p. 252.

Nous rappellerons que nous nous étions déjà occupés précédemment des matières colorantes de la *m*-phénétidine, mais que nous n'avions pris en considération que celles qui peuvent être obtenues en copulant avec des phénols ou des amines le dérivé diazoïque de la base en question (*loc. cit.*); dans les recherches dont il va être rendu compte, il s'agira des colorants que l'on peut préparer en faisant réagir les « diazo » sur la *m*-phénélidine employée comme copulant, puis diazotant l' « aminoazo » obtenu et le copulant de nouveau avec d'autres combinaisons.

Un certain nombre des matières colorantes dont il sera question dans ce mémoire ont été soumises à la Fabrique de produits chimiques, ci-devant Sandoz, à Bâle et M. le directeur Böniger, auquel nous tenons à exprimer notre reconnaissance, a bien voulu les faire examiner au point de vue de leurs propriétés tinctoriales et de leur solidité.

Nous nous sommes, en premier lieu, occupés de déterminer si la *m*-phénétidine pourrait trouver une application dans la production de colorants azoïques par l'intermédiaire de ses dérivés amino-azoïques; nous avons constaté que cette base se copulait facilement avec les combinaisons diazoïques et nous avons plus spécialement examiné le produit provenant de la réaction du chlorure de diazobenzène sur la *m*-phénétidine, la *benzène-azo-m-phénétidine* $C^6H^5.N=N.C^6H^3.OC^2H^5.NH^2$ (1.3).

Ce composé a été obtenu en diazotant l'aniline (1 mol.) en solution chlorhydrique étendue (3 mol.), puis en versant le liquide peu à peu et en remuant constamment, dans une solution refroidie de chlorhydrate de *m*-phénétidine (1 mol.), en neutralisant l'excès d'acide par l'acétate de soude. Le liquide se trouble, puis prend une coloration rouge brique. On sale et on laisse reposer 12 h. Il se dépose alors un corps solide, floconneux, de couleur rouge brique. Il se précipite quelquefois des produits goudronneux, dans ce cas il faut les faire bouillir avec de l'eau, filtrer, puis séparer les résines et ensuite saler.

La substance ainsi obtenue est le *chlorhydrate de la benzène-azo-m-phénétidine*. Il est soluble dans l'alcool, l'eau bouillante, presque insoluble dans les dissolvants organiques. Il peut être recristallisé dans l'alcool dilué ou dans un mélange d'alcool et d'éther; il fond à 152-153°.

La base correspondante cristallise dans l'alcool en paillettes orange en forme de fer de lance, f. à 84-85°.

Elle est très soluble dans les dissolvants organiques usuels, à l'exception de la ligroïne.

Analyse. — 0gr,1154 subst. ont donné 0gr,2919 CO^2, 0gr,0678 H^2O. — Trouvé : C 0/0, 68.98; H, 6.52. — Calculé pour $C^{14}H^{15}ON^3$; C 0/0, 69.70; H, 6.22.

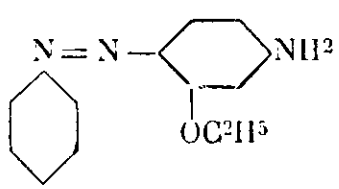
Son *dérivé acétylé* est en petits cristaux prismatiques rouge brun (alcool dilué), f. à 135° et son *dérivé benzoylé*, préparé par la méthode de Schotten-Baumann, est en longues aiguilles plates, orange, à éclat brillant (alcool dilué), f. à 146°.

Analyse. — 0gr,0486 subst. ont donné 5cc,5 N (15°; 718 mm.). — Trouvé : N 0/0, 12.43. — Calculé pour $C^{21}H^{19}O^2N^3$: N 0/0, 12.17.

Constitution. — Il nous a paru intéressant de déterminer expérimentalement la constitution de la nouvelle base, car quoique l'on puisse prévoir, avec beaucoup de probabilité, que le groupe N=N devait être entré en position « para » relativement au groupe NH^2 de la *m*-phénétidine, la position « ortho » n'était cependant pas exclue.

A cet effet nous avons réduit, soit la base elle-même, soit aussi son dérivé *m*-sulfonique préparé en partant de l'acide *m*-sulfanilique, au moyen de l'hydrosulfite de soude en solution alcaline à la T. du B.-M. et nous avons constaté que la diamine obtenue, après élimination de l'aniline donnait toutes les réactions d'une *p*-diamine.

La base décrite correspond donc à la formule de constitution :



Matières colorantes.

Benzène-azo-m-phénétidine + β-naphtol :

$$C^6H^5N{=}N.C^6H^3.OC^2H^5N{=}N.C^{10}H^6.OH$$

La diazotation de la benzène-azo-*m*-phénétidine offre quelques difficultés, il faut ou bien dissoudre la substance dans l'acide sulfurique concentré et diluer ensuite avec précaution pour éviter une reprécipitation ou bien la dissoudre dans l'acide acétique dilué et ajouter la quantité d'acide sulfurique étendu nécessaire pour la diazotation. La solution est diazotée entre 0 et 2°, puis coulée dans une dissolution de β-naphtolate de soude, en présence d'un excès de carbonate de soude. Le colorant brun rouge se précipite, on le purifie en le faisant digérer dans de l'acide acétique dilué.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans les dissolvants organiques en général, mais peu soluble dans la ligroïne à froid.

Il cristallise en jolies aiguilles brunes, à reflet métallique, f. à 172° (acide acétique).

Il n'a pas été essayé en teinture vu son insolubilité.

Benzène-azo-m-phénétidine + sel R.

$$C^6H^5.N=N.C^6H^3.\underset{(3)}{OC^2H^5}\underset{(1)}{N=N}.\underset{(2)}{C^{10}H^4OH}.\underset{(3)}{HSO^3}.\underset{(6)}{HSO^3}$$

La base copulée comme ci-dessus avec le sel R donne une solution bleu violet au début, puis un précipité noirâtre qui a été purifié par dissolution dans l'eau chaude, filtration et précipitation avec du sel.

Le colorant à l'état sec est une poudre rouge violet ; il se fixe sur la soie en un joli violet rouge et sur laine en nuance moins brillante. Ces teintures sont peu solides au lavage.

Benzène-azo-m-phénétidine + acide naphtionique.

$$C^6H^5.N=N.C^6H^3.\underset{(3)}{OC^2H^5}.\underset{(1)}{N=N}.\underset{(1)}{C^{10}H^5}.\underset{(4)}{NH^2.HSO^3}$$

Ce colorant dont la préparation a lieu par copulation de la base diazotée en présence d'acétate de soude est une poudre brun noirâtre, teignant la soie en nuance brun rouge, résistant mal à la lumière.

Nous avons en outre préparé et examiné les colorants analogues faits en utilisant comme copulants (en présence d'acétate de soude ou de carbonate de soude suivant les cas) l'*acide* γ, *soit acide amino-naphtolsulfonique-2.8.6* (brun violet sur laine), le *chromotrope soit acide dioxynaphtaline-disulfonique-1.8.3.6* en solution alcaline (violet bleuâtre sur laine ordinaire, gris bleu sur laine chromée); l'acide R, soit *acide naphtolaminosulfonique-2.3.6* (rouge brun sur laine ordinaire, fournissant une laque de chrome), l'*acide naphtolsulfonique-2.7* (rouge violet assez vif sur laine) l'*acide naphtolsulfonique-1.4*, l'*acide H*, soit *acide aminonaphtoldisulfonique-1.8.3.6* (en présence d'acétate de soude; violet brunâtre sur laine) et bien d'autres encore.

Aucun de ces colorants ne présentait des qualités spéciales permettant de leur attribuer un intérêt technique ; cependant quelques-uns d'entre eux pourraient rivaliser au point de vue de la nuance et des propriétés tinctoriales, en faisant abstraction de la question de leur prix de revient, avec des colorants utilisés dans la pratique industrielle.

Nous avons également fait réagir le dérivé diazoïque de l'acide

m-sulfanilique sur la solution du chlorhydrate de *m*-phénétidine en présence de la quantité voulue d'acétate de soude pour neutraliser l'excès d'acide minéral et nous avons préparé ainsi la *m-sulfobenzène-azo-m-phénétidine* :

$$C^6H^4.\underset{(3)}{HSO^3}.\underset{(1)}{N=N}.C^6H^3.\underset{(3)}{OC^2H^5}.\underset{(1)}{NH^2}$$

Ce composé se précipite en flocons jaune brun, il est peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans les alcalis d'où il est reprécipité par les acides, insoluble dans l'alcool, le benzène, la ligroïne, un peu soluble dans l'acétone.

On l'obtient en petites aiguilles brun rouge, f. à 214-215° en le dissolvant à chaud dans la quantité calculée de carbonate de soude, filtrant et ajoutant goutte à goutte de l'acide acétique jusqu'à commencement de réaction acide.

Le *dérivé diazoïque* de la combinaison que nous venons de décrire est très peu soluble et très stable contrairement à la plupart des corps de ce genre.

Pour obtenir une bonne diazotation il faut préparer une suspension très fine de la substance. On l'obtient en la dissolvant dans une solution de carbonate de soude que l'on neutralise ensuite par de l'acide sulfurique ou chlorhydrique. Le précipité amorphe ainsi obtenu, se transforme peu à peu par addition de la solution de nitrite de soude. La diazotation se fait lentement, elle peut être suivie par un examen sous le microscope d'une prise d'essai. En effet, d'amorphe, le corps en suspension devient cristallin (petites aiguilles ou petits bâtonnets). Pour 1 gr. de substance nous avons observé que la cristallisation commençait au bout de 1 heure et qu'elle était terminée après 4 heures. Le diazo se présente sous forme de petits cristaux jaune brun que l'on peut sécher et conserver longtemps.

Il nous a paru intéressant d'examiner encore quelques matières colorantes azoïques plus compliquées, que l'on pourrait obtenir en utilisant la *m*-phénétidine dans une des phases de la réaction.

Nous nous sommes proposés, p. ex., de préparer le colorant correspondant à la formule :

$$C^6H^4.\underset{(3)}{SO^3H}.\underset{(1)}{N=N}.C^6H^3.\underset{(3)}{OC^2H^5}.\underset{(1)}{N=N}.C^{10}H^2.\underset{(1)}{OH}.\underset{(8)}{NH^2}$$
$$\underset{(3)}{HSO^3}.\underset{(6)}{HSO^3}.\underset{(1)}{N=N}.C^6H^4.\underset{(4)}{NO^2}.$$

A cet effet, nous avons utilisé le produit déjà décrit résultant de l'action du diazo-*m*-sulfobenzène sur la *m*-phénétidine :

(I) $$C^6H^4.\underset{(3)}{SO^3H}.\underset{(1)}{N=N}.C^6H^3.\underset{(3)}{OC^2H^5}.\underset{(1)}{NH^2}$$

D'autre part, en diazotant la *p*-nitraniline et copulant le « diazo » avec l'acide H en solution très faiblement acide nous avons préparé le composé correspondant à la formule :

$$\text{(II)} \qquad C^{10}H^3.\underset{(1)}{OH}.\underset{(8)}{NH^2}.\underset{(3)}{SO^3H}.\underset{(6)}{SO^3H}.\underset{(1)}{N}=N.C^6H^4.\underset{(4)}{NO^2}$$

qui est lui-même un colorant cramoisi. Diazotant ensuite le produit I et copulant son « diazo » avec le composé II en solution alcaline, nous avons obtenu le colorant cherché qui se présente sous la forme d'une poudre noir vert et teint la laine en bleu vert à 1 0/0, en bleu vert foncé à 3 0/0, en bleu vert presque noir à 5 0/0 et en noir à 8.5 0/0. Ces teintures sont d'une solidité moyenne au potting et au foulon. La nuance est à peine modifiée par le chromatage et il est à remarquer que le colorant analogue ne renfermant pas de groupe « sulfo » dans le premier terme (dérivé de l'azobenzène) donne une nuance un peu plus vive et moins bleuâtre et dont les propriétés de solidité au potting et au foulon sont un peu meilleures.

Nous avons également préparé le colorant de la formule :

$$C^6H^4.\underset{(1)}{NH^2}.\underset{(4)}{N}=N.C^6H^3.\underset{(3)}{OC^2H^5}.\underset{(1)}{N}=N.C^{10}H^3.\underset{(1)}{OH}.\underset{(8)}{OH}.\underset{(3)}{HSO^3}.\underset{(6)}{HSO^3}$$

Nous avons dans ce but copulé le « diazo » de la *p*-nitraniline avec la *m*-phénétidine en solution rendue faiblement acide par l'acide acétique, le composé :

$$C^6H^4.\underset{(4)}{NO^2}.N=N.C^6H^3.\underset{(3)}{OC^2H^5}.\underset{(1)}{NH^2}$$

se forme avec un rendement quantitatif et se précipite en brun, mais il est préférable de ne pas isoler ce produit et de diazoter directement la suspension obtenue, ce qui permet une meilleure diazotation ; le diazo formé est ensuite copulé en solution alcaline avec l'acide chromotropique :

$$C^{10}H^4.\underset{(1)}{OH}.\underset{(8)}{OH}.\underset{(3)}{HSO^3}.\underset{(6)}{HSO^3}$$

Le colorant formé se présente sous la forme d'une poudre brun noir, teignant la laine en violet terne. Il ne reste plus qu'à réduire le groupe « nitro » de la *p*-nitraniline au moyen du sulfure de sodium, d'après les indications du brevet allemand 91283 de Meister, Lucius et Bruning, 1892, Friedländer, t. 4, p. 725, pour obtenir le colorant correspondant à la formule indiquée plus haut. Ce composé est en poudre brune et teint la laine en bleu.

Enfin, nous avons cherché, sans succès jusqu'à présent, à obte-

nir le colorant que l'on aurait dû pouvoir préparer en copulant la *p*-nitraniline diazotée avec l'acide naphtolsulfonique-1.4, réduisant le composé obtenu, diazotant et copulant avec l'acide de Clève (acides naphtalène-amino-sulfoniques-1.7 et 1.6), puis diazotant de nouveau et copulant avec la *m*-phénétidine. Or, cette dernière réaction ne se passe pas d'une manière normale; elle est très incomplète.

Ce fait a attiré notre attention sur un point qui reste à élucider; il semble que la *m*-phénétidine ne se copule pas facilement ou peut-être même ne se copule pas du tout avec les « diazo » à poids moléculaires élevés; une série d'essais est nécessaire pour nous montrer si cette hypothèse est justifiée. Dans l'affirmative on devrait conclure que la *m*-phénétidine ne serait pas utilisable pour la préparation de colorants azoïques relativement compliqués dans lesquels ce composé se trouverait placé en position finale.

(Laboratoire de chimie organique de l'Université de Genève.)

N° 52. — Contribution à l'étude du remplacement du platine dans les appareils à électrolyse; par MM. Paul NICOLARDOT et Jean BOUDET.

(22.6.1918)

Les métaux ou alliages susceptibles de remplacer le platine dans la construction des appareils servant aux dosages par électrolyse, doivent posséder un certain nombre de qualités :

1° Être inaltérables à l'air, même chaud et humide et à l'hydrogène sulfuré; pouvoir se laver à l'eau et être séchés sans changer de poids;

2° Résister à l'action de l'acide nitrique pur, cet acide servant presque exclusivement au nettoyage des électrodes après l'analyse;

3° Rester inaltérés pendant l'électrolyse dans les liquides généralement employés, acides sulfurique, nitrique dilué, ammoniaque diluée, solutions aqueuses de sulfure de sodium et de cyanure;

4° Posséder les qualités mécaniques nécessaires pour être façonnés en lames, en toile, etc., et en confectionner les électrodes dans la forme habituelle.

Quoiqu'il semble que, seuls, les métaux et alliages non attaquables par l'acide nitrique, puissent être étudiés, l'emploi d'une cathode en cuivre, peu coûteuse, a été proposé par M. Ducru. Elle peut rendre dans bien des cas d'utiles services. Malheureusement le poids de la cathode varie constamment, ce qui est un inconvénient. De plus, le cuivre se sulfure facilement. Dans le cas du

dosage du zinc, l'emploi d'une telle cathode est à recommander.

Parmi les métaux et alliages inattaquables par l'acide nitrique, les alliages du type tantiron, élianite, obtenus par coulée, sont à écarter parce que les électrodes seraient épaisses, remplies de cavités et, qui plus est, cassantes.

L'or ne peut pas être employé pour d'autres raisons ; il est trop mou et trop attaquable comme anode avec des cyanures comme électrolytes.

L'aluminium ne convient pas. Des essais effectués sur une lame d'aluminium extra pur, fournie par la Société de Froges, nous ont montré que ce métal était légèrement attaqué dans l'acide nitrique froid et que sa surface s'oxydait d'une façon très sensible.

Nos essais ont été exécutés avec des alliages d'or industriels, qui se travaillent facilement. Leurs propriétés mécaniques sont résumées ci-dessous :

TABLEAU N° 1.

Composition de l'alliage.	Diamètre du fil.	État mécanique.	Charge de rupture (kg).	Allongement.
Au, 87.5 0/0 ; Pt, 12.5 0/0.	2/10	écroui	1,5	1,6
	2/10	recuit	0,7	4,7
	4/10	écroui	0,15	2,4
	4/10	recuit	3,5	5,4
Au, 80 0/0 ; Pt, 20 0/0	2/10	écroui	2,1	1,8
	2/10	recuit	1,5	5,3
	4/10	écroui	8,5	1,5
	4/10	recuit	5,85	4,1
Au, 75 0/0 ; Pt, 25 0/0	2/10	écroui	1,7	3,8
	2/10	recuit	0,85	7,0
	4/10	écroui	7,6	3,0
	4/10	recuit	4,5	5,4

TABLEAU N° 2.

	Poids initial.	Variation de poids après : 2 heures dans NO^3H froid.	2 heures dans NO^3H chaud.	électrolyse N° 1 $N^2O^6Cu + SO^4H^2$
A. Au + Pt (12.5 0/0) :				
Anode	4,769	— 0,0005	— 0,0007	+ 0,0007
Cathode	5,135	— 0,0005	— 0,0007	+ 0,0002
B. Au + Pt (20 0/0) :				
Anode	7,096	— 0,0005	— 0,0005	+ 0,0007
Cathode	6,883	néant	— 0,0005	— 0,0003
C. Au + Pd (25 0/0) :				
Anode	6,817	— 0,0005	— 0,0020	+ 0,0010
Cathode	6,219	— 0,0005	— 0,0015	— 0,0003

	Électrolyse N° 2 $SO^4Cu + SO^4H^2$.	Électrolyse N° 3 $SO^4Ni + NH^4OH$.	Électrolyse N° 4 $N^2O^6Pb + NO^3H$.	Électrolyse N° 5 $Sb^2S^3 + Na^2S + CyNa$.
A. Anode.....	+ 0,0002	+ 0,0030	— 0,0017	— 0,0917
Cathode....	néant	+ 0,0001	— 0,0003	néant
B. Anode.....	+ 0,0002	+ 0,0006	— 0,0024	— 0,0665
Cathode....	+ 0,0005	— 0,0007	+ 0,0006	— 0,0002
C. Anode.....	+ 0,0010	+ 0,0038	— 0,0071	— 0,1015
Cathode....	+ 0,0003	— 0,0006	+ 0,0005	+ 0,0001

I. *Cathodes.* — Tous ces alliages se sont très bien comportés comme cathodes. Les petites variations de poids observées pendant les électrolyses sont admissibles et peu gênantes dans les analyses. Les électrodes en platine subissent d'ailleurs des variations de poids du même ordre de grandeur.

II. *Anodes.* — Pour les anodes, les résultats sont beaucoup moins bons. Voici les divers défauts observés :

Dans les électrolyses n°s 1, 2 et 3, où le métal à doser est transporté sur la cathode, tandis que l'anode ne reçoit rien, on voit cependant celle-ci se recouvrir d'un voile de couleur brune et on constate qu'elle a augmenté de poids après l'électrolyse (surtout dans l'électrolyse n° 3 en milieu ammoniacal). Si, après séchage, on chauffe au rouge l'anode couverte du voile brun, ce voile disparaît et l'anode revient à son poids initial, avant l'électrolyse. Ce voile est d'autant plus ennuyeux que son aspect est exactement celui du bioxyde de plomb, qui se dépose justement à l'anode. L'emploi de ces alliages comme anodes empêcherait donc de doser le plomb et ferait croire à sa présence même s'il n'y en a pas.

Ce voile brun n'est pas autre chose qu'un oxyde d'or.

Cet oxyde se forme à froid sous l'action du dégagement d'oxygène anodique et se décompose dès que l'on chauffe l'anode au-dessus de 300°. En répétant les mêmes essais avec une anode en or pur, on constate en effet la formation d'un même voile brun, accompagné d'une augmentation de poids.

		Essais sur les lames d'or pur :			
	Poids initial.	après électrolyse N° 1.	après électrolyse N° 2.	après électrolyse N° 4.	après électrolyse N° 6.
Anode.....	33,065	+ 0,0035	+ 0,0030	— 0,0057	— 0,212

Dans l'électrolyse n° 4, on a observé après redissolution de l'oxyde de plomb une perte de poids très sensible de l'anode.

Enfin dans l'électrolyse en milieu de cyanure de sodium (n° 6), la perte de poids est considérable.

Ces divers inconvénients empêchent d'employer, pour la fabrication des anodes, les alliages d'or étudiés ci-dessus et en général, tous les alliages d'or, *même inattaquables par l'acide nitrique.*

Nouveaux essais. — Ces premiers essais conduisent :

1° A prendre pour cathodes n'importe quel alliage inattaquable par l'acide nitrique, l'hydrogène sulfuré et l'oxygène de l'air ;

2° Dans le cas des anodes à protéger la surface de l'alliage d'or, répondant aux conditions précédentes, contre l'oxydation anodique par une couche mince de platine.

Le métal sous-jacent doit être inattaquable par l'acide nitrique parce que les dépôts de platine sont poreux. Ils n'empêchent pas l'attaque du métal sous-jacent par un liquide qui s'infiltre par capillarité ; mais ils le protègent contre l'action d'un gaz, comme l'oxygène qui se dégage sous la forme de bulles. On peut prendre n'importe quel alliage d'or, pourvu qu'il réponde aux conditions indiquées. Celui que nous avons utilisé et dont les propriétés mécaniques sont favorables à la confection des anodes est au titre : (Au : 920 — Ag : 50 — Cu : 30).

Il résiste bien à l'acide nitrique.

	Poids initial.	Variation de poids après : 2 heures dans NO^3H froid.	2 heures dans NO^3H chaud.
Lame n° 1	5,882	0	— 0,0005
Lame n° 2	5,552	— 0,0003	— 0,0004

Le poids de platine déposé par électrolyse a été de $0^{gr},0035 : cm^2$. Les lames platinées ont alors été soumises aux essais déjà décrits :

	Poids initial.	Variation de poids après : 2 heures dans NO^3H chaud.	électrolyse N° 1.	électrolyse N° 2.
Anode	5,919	0	— 0,0003	0
Cathode	5,597	— 0,0002	0	0

	électrolyse N° 3.	électrolyse N° 4.	électrolyse N° 5.
Anode	+ 0,0008	— 0,0003	— 0,0015
Cathode	— 0,0003	+ 0,0002	0

La perte de 0,0015 qu'éprouve l'anode dans le bain de cyanure et de sulfure est du même ordre que celle que subit une lame de platine pur dans les mêmes conditions. Il faut en tenir compte dans les analyses, comme il faut le faire, quand on se sert des électrodes en platine.

Dans l'électrolyse n° 3, en milieu ammoniacal, la légère augmentation de poids (0gr,0008) a été accompagnée de la formation d'un très léger voile brun qui a disparu par chauffage. L'inconvénient n'est pas grand puisque, en milieu ammoniacal, on ne dépose jamais rien sur l'anode. Ce voile brun ne s'est formé dans aucune des autres électrolyses.

En résumé, il semble que l'on pourrait très bien substituer au platine pour la confection d'appareils d'électrolyse, un alliage d'or, inattaquable par l'acide nitrique dont la surface serait recouverte, par électrolyse, d'une très mince couche de platine (0gr,005 : cm².) pour le protéger contre l'oxydation, dans le cas de l'anode. Comme cathode, cet alliage serait utilisé tel quel.

Tous les essais décrits ont été exécutés sur des lames d'alliages ayant 1 cm. de largeur et 7 cm. de longueur, soit une surface totale de 14 cm².

Des essais sont en cours sur des électrodes en toile métallique; quand ces essais seront terminés, nous décrirons la préparation et le platinage de ces électrodes.

N° 53. — Le réactif iodotannique (I); par MM. D. E. TSAKALOTOS et D. DALMAS.

(2.8.1918)

Sous le nom de réactif iodotannique, nous désignons dans la présente note, un mélange de 1 cc. d'une solution au 1/10 normale d'iode et de 1 cc. d'une solution à 1 0/0 de tannin. Le mélange ainsi obtenu constitue 2 cc. de réactif iodotannique; on le prépare toujours avant chaque détermination.

Action de l'eau distillée.

Pour étudier l'action de l'eau distillée sur le réactif iodotannique, nous avons utilisé de l'eau distillée très pure et ne contenant pas d'acide carbonique libre (échantillon *a*). Cette eau a été encore deux fois redistillée. L'échantillon *b* a été obtenu par distillation dans un vase en cuivre muni d'un réfrigérant en étain. Le distillat moyen a été recueilli dans un vase en platine.

L'échantillon *c* a été obtenu par une nouvelle distillation de l'échantillon *b* sous les mêmes conditions. Ces trois échantillons (*a*, *b*, *c*) de l'eau distillée ont donné la même action sur le réactif iodotannique.

La marche de chaque expérience était la suivante :

Dans une capsule en porcelaine on place 1 cc. de solution au

1/10 normale et 1 cc. de solution à 1 0/0 de tannin. La solution au 1/10 normal d'iode doit être mesurée avec une très grande exactitude.

A ces deux cc. de réactif iodotannique on ajoute peu à peu de l'eau distillée, en mesurant la quantité ajoutée. On remarque alors la série de phénomènes suivants :

Au début, la couleur orangée du réactif s'affaiblit, en même temps, sur l'endroit même où l'eau tombe, il se produit une *coloration rouge*, qui disparaît ensuite par agitation du mélange.

En continuant d'ajouter l'eau distillée sur le réactif, on remarque que lorsqu'on atteint environ 150 cc. d'eau on a une coloration rouge persistante de tout le mélange. A 200 cc. la couleur du mélange est nettement rouge, rappelant celle de la phtaléine du phénol avec les alcalis. Le mélange est ensuite transporté dans un grand vase en verre où l'on continue l'addition de l'eau distillée. On remarque alors aux points suivants :

Eau distillée 1000 cc., grande intensité de la coloration rouge.
— 1500 cc., la coloration devient encore plus intense.
— 2500 cc., la coloration commence à s'affaiblir.
— 10000 cc., la coloration rouge est encore distinguable.

Si en même temps, l'action de l'eau distillée sur le réactif iodotannique est suivie par la réaction du mélange avec une solution d'amidon, en ajoutant après chaque quantité d'eau distillée 5 cc. de solution d'amidon, on remarque que, jusqu'à 208 cc. d'eau distillée, la réaction bleue d'iode-amidon apparaît intense. A partir de ce point, la réaction bleue commence à s'affaiblir et à 211 cc. d'eau distillée la réaction d'iode-amidon ne se produit plus.

Nous avons ainsi les points caractéristiques suivants :

Eau distillée.	Couleur du mélange.	Réaction à l'amidon.
150-210 cc.	rouge	positive
211 cc	rouge intense	négative
211-2500 cc.	rouge plus intense	négative

Le point remarquable est à 211 cc. ; en ce moment la coloration rouge du mélange est bien établie et la réaction de l'iode-amidon ne se produit plus.

Nous désignons le rapport :

$$\frac{245}{211} = 1,16$$

pour des raisons, que nous allons développer plus loin comme la *constante de l'action iodotannique de l'eau distillée.*

Action des solutions alcalines.

Les solutions faiblement alcalines présentent une action sur le réactif iodotannique presque analogue à celle de l'eau distillée, mais plus intense, en proportion de leur alcalinité.

Ainsi, en ajoutant peu à peu, à 2 cc. du réactif iodotannique, une solution au 1/100 normale de soude (NaOH) nous remarquons qu'après l'addition de 9 cc. de cette solution la coloration rouge du mélange se présente nettement, après $9^{cc},6$ la réaction à l'amidon est très faible et après $9^{cc},7$ la même réaction est négative et en même temps la couleur du liquide est intensivement rouge.

Les résultats que nous avons obtenus, avec une série de différentes solutions alcalines, KOH, K^2CO^3, Na^2CO^3, NH^4OH, $Ca(OH)^2$, etc., de 1/100 à 1/10000 normales, sont de même nature.

Avec des solutions équivalentes les réactions ci-dessus mentionnées se présentent pour les mêmes quantités de solution alcalines.

Dans la table suivante (tableau I) sont inscrits les résultats d'une série d'expériences avec différentes solutions alcalines.

TABLEAU I.

Solution.	C alcalinité en CaO.	Centimètres cubes.	A = 245 cc.	D.
N/100 NaOH..... NH^4OH.....	28°	9,7	25,2	+ 2°,8
N/200 NaOH..... KOH..... K^2CO^3..... NH^4OH..... $Ca(OH)^2$.....	14°	18,5	13,2	+ 0°,8
N/400 NaOH..... K^2CO^3..... NH^4OH.....	7°	34,5	7,1	— 0°,1
N/1000 NaOH..... K^2CO^3..... NH^4OH	2°,8	72	3,4	— 0°,6
N/10000 NaOH.....	0°,28	170	1,4	— 1°,12

La première colonne de la table contient la normalité de la solution alcaline, la deuxième l'alcalinité (C) en CaO pour 1000 cc. (1), la troisième les cc. de la solution alcaline nécessaires pour agir sur 2 cc. du réactif iodotannique jusqu'à ce que la réaction à l'amidon devienne négative, la quatrième le rapport A de la constante 245 sur les cc. de la solution alcaline (A = 245 cc.), que nous désignons sous le nom d'*action iodotannique*, et la cinquième la différence D entre l'alcalinité de la solution C et son action iodotannique A, (D = C — A).

La valeur de la constante a été choisie égale à 245 car c'est avec ce nombre que les valeurs de l'action iodotannique calculées se rapprochent le plus avec les degrés d'alcalinité des solutions.

Action de la quantité d'eau distillée dans les solutions alcalines.

Nous avons indiqué ci-dessus, que l'eau distillée présente avec le réactif iodotannique les mêmes réactions que les solutions alcalines. Par addition de 211 cc. d'eau distillée sur 2 cc. du réactif, la réaction à l'amidon devient négative et le liquide se colore nettement en rouge.

L'action iodotannique de l'eau distillée est par suite égale à :

$$A_{H^2O} = \frac{245}{211} = 1,16$$

Cette action de l'eau distillée sur le réactif iodotannique se fait remarquer aussi très nettement sur les déterminations de l'action iodotannique de solutions alcalines. — Une solution au 1/100 de soude a une action iodotannique :

$$A = \frac{245}{9,5} = 25,2$$

Si l'action de l'eau distillée n'existait pas, la solution au 1/200 normale de soude devait avoir une action iodotannique égale à la moitié :

$$\frac{25,2}{2} = 12,6$$

tandis que celle trouvée par l'expérience était :

$$A = 13,2$$

Mais la solution au 1/200 normale peut être considérée comme constituée de 500 cc. de solution au 1/100 normal + 500 cc. d'eau distillée.

(1) L'alcalinité est 0,01000 CaO pour 1000 et 0,0143 NaOH pour 1000.

L'action iodotannique de 500 cc. de la solution au 1/10 normale de soude est :

$$\frac{25,2}{2} = 12,6$$

et l'action iodotannique de 500 cc. d'eau distillée est :

$$\frac{1,16}{2} = 0,58$$

En conséquence, l'action iodotannique de 1000 cc. de solution au 1/200 normale de soude serait :

$$12,6 + 0,58 = 13^{\circ},2$$

c'est ce que donne aussi l'expérience.

Dans le tableau II sont inscrits les résultats de ces calculs. La

TABLEAU II.

Solution.	Constitution de la solution en centimètres cubes.	A calculée.	A trouvée.
N/100 NaOH.....	1000 cc. N/100 NaOH.....	—	25,2
N/200 NaOH.....	500 cc. N/100 NaOH = 12,6 500 cc. H^2O = 0,58.....	13,2	13,2
N/400 NaOH.....	250 cc. N/100 NaOH = 6,3. 750 cc. H^2O = 0,87.....	7,2	7,1
N/1000 NaOH.....	100 cc. N/100 NaOH = 2,52 900 cc. H^2O = 1,03.....	3,5	3,4
N/10000 NaOH....	10 cc. N/100 NaOH = 0,25 990 cc. H^2O = 1,55.....	1,4	1,4

première colonne contient la normalité de solutions de soude, la seconde leur constitution en cc. pour rapport à la solution au 1/100 normale, la troisième les valeurs d'A calculées comme ci-dessus, et la quatrième les valeurs d'A déterminées par mesures directes.

On voit, même pour les solutions à très grande dilution (1/10000 normales) l'accord qui existe entre les valeurs calculées de l'action iodotannique et celles déterminées par l'expérience.

Détermination de l'alcalinité d'une solution par son action iodotannique.

De ce qui a été exposé on conclut que, si on connaît l'alcalinité (C) d'une solution, on peut calculer l'action iodotannique de la même solution en se basant sur les seuls faits : 1° que l'action iodotannique d'une solution au 1/100 normale est A = 25,2 et 2° que l'action iodotannique de l'eau est, en conséquence, égale à A = 1,16 par litre.

Dans la table suivante (III) ont été ainsi calculées les actions iodotanniques qui correspondent à des alcalinités depuis 0 à 28°.

La première colonne de la table contient les alcalinités (C), la deuxième les actions iodotanniques (A) et la troisième la différence entre elles D = (C — A).

TABLEAU III.

C alcalinité.	A action iodotannique.	D = C — A.
28°	25,2	+ 2,8
27,8	25	2,8
27	24,4	2,6
26,6	24	2,6
26	23,5	2,5
25,5	23	2,5
24,3	22	2,4
24	21,8	2,3
23	20,9	2,1
22,5	20,5	2
22	20	2
21,4	19,5	1,9
21	19,2	1,8
20,8	19	1,8
20	18,3	1,7
19,6	18	1,6
19	17,5	1,5
18,5	17	1,5
18	16,6	1,4
17,4	16	1,4
17	15,7	1,3
16,2	15	1,2
16	14,8	1,2
15,6	14,5	1,1
15	14	1

TABLEAU III (*Suite*).

C alcalinité.	D = C — A.	A action iodotannique.
14,5	13,6	0,9
14	13,2	0,8
13,8	13	0,8
13	12,3	0,7
12,6	12	0,6
12	11,4	0,6
11,5	11	0,5
11	10,6	0,4
10,4	10	0,4
10	9,7	0,3
9,2	9	0,2
9	8,9	0,1
8,6	8,5	0,1
8	8	0
7°4	—0,1	7,5
7	0,2	7,2
6,8	0,2	7
6	0,3	6,3
5,7	0,3	6
5	0,4	5,4
4,6	0,4	5
4	0,5	4,5
3,4	0,6	4
3	0,7	3,7
2	0.8	2,8
1,5	0,9	2,4
1	1	2
0	1,16	1,16

De même, en déterminant par l'expérience l'action iodotannique A d'une solution alcaline, on arrive à trouver de suite son alcalinité par l'addition à la valeur d'A, de la valeur D, qui correspond à A et se trouve inscrite sur la table ci-dessus. La valeur $A_D = A + D$, que nous désignons sous le nom d'*alcalinité iodotannique*, ainsi déterminée est la même que celle de l'alcalinité mesurée par les méthodes usuelles (acides et indicateurs).

Exemple : Une solution diluée a donné comme action iodotannique :

$$A = \frac{245}{34,5} = 7,1$$

A cette valeur correspond, la valeur de D = — 0,15, on a ainsi :

$$A_D = A + D = 7,1 + (0,15) = 6,95$$

Cette valeur est presque la même que celle de l'alcalinité de la même solution mesurée par une solution au 1/5 normale d'acide chlorhydrique, qui fut trouvée C = 6,97.

Solutions alcalines concentrées.

La réaction entre le réactif iodotannique et les solutions alcalines concentrées se présente sous une allure différente de celle avec les solutions diluées. Une solution au 1/10 normale de soude en agissant sur 2 cc. du réactif iodotannique présente les phénomènes suivants :

On peut à peine distinguer la formation d'une coloration rouge, mais par contre il se forme un précipité brun, qui se redissout de suite, jusqu'à ce qu'on ait ajouté $0^{cc},7$ de la solution au 1/10 normale de soude. Au même point, la réaction d'iode-amidon ne se forme plus, tandis qu'avant ce point cette réaction se produisait nettement. Ce point correspond ainsi aux cc. de la solution alcaline qui mesurent son action iodotannique.

La meilleure façon de mesurer l'alcalinité d'une solution concentrée, par la méthode iodotannique est de la diluer et de déterminer l'alcalinité iodotannique de la solution diluée.

De cette valeur, on peut ensuite calculer l'alcalinité de la solution concentrée, en tenant toujours compte de l'action iodotannique de l'eau distillée ajoutée pour la dilution.

Applications pratiques du réactif iodotannique.

La méthode iodotannique nous permet de mesurer l'alcalinité avec une très grande précision. Elle est spécialement indiquée pour la mesure de l'alcalinité de solutions très diluées, car elle donne des résultats précis même avec des solutions d'une petite alcalinité 1/10000 à 1/40000 normales, auxquelles les méthodes usuelles — acides et indicateurs — sont inapplicables.

La détermination de l'alcalinité par la méthode iodotannique est un peu plus compliquée que les méthodes usuelles, mais avec une certaine expérience on arrive a obtenir facilement des résultats très précis.

La méthode systématique, qu'on doit suivre pour effectuer la détermination de l'alcalinité par la méthode iodotannique est la suivante :

« La solution alcaline est placée dans une burette, et dans une

capsule en porcelaine on place 1 cc. de solution au 1/10 normale d'iode et 1 cc. d'une solution à 1 0/0 de tannin.

« On ajoute peu à peu la solution alcaline au réactif en agitant fortement le mélange. Après l'addition d'une certaine quantité de la solution alcaline la coloration rouge du mélange est définitivement établie. De ce point nous continuons à ajouter la solution alcaline très lentement, et après chaque addition nous essayons sur du papier amidoné très sensible pour voir si la réaction bleue se produit. Le point où cette réaction de l'iode-amidon ne se forme plus, correspond aux cc. de l'action iodotannique.

« Des résultats plus précis sont obtenus en utilisant au lieu du papier amidoné une solution bien préparée d'amidon.

« Mais dans ce cas il faut faire l'essai de cette réaction après chaque addition de solution alcaline, car l'iode-amidon formé est difficilement soluble dans les solutions alcalines. »

Exemple : En ajoutant 21 cc. d'une solution alcaline sur 2 cc. du réactif iodotannique, la couleur du mélange devient rouge, mais la réaction à l'amidon est encore positive, à $21^{cc},5$ cette réaction se présente encore faiblement et à $21^{cc},6$ elle ne se forme plus.

Les $21^{cc},6$ correspondent à l'action iodotannique :

$$A = \frac{245}{21,6} = 11,3$$

En ajoutant à A la valeur de $D = 0,6$ (table III) on a l'alcalinité iodotannique :

$$A_D = 11,3 + 0,6 = 11^{\circ},9$$

L'alcalinité de la même solution mesurée par de l'acide chlorhydrique au 1/5 normale a été trouvée $C = 11^{\circ},9$.

Nous avons appliqué cette méthode de la détermination de l'alcalinité par le réactif iodotannique dans plusieurs cas avec des résultats très précis.

Eau potable. — Les résultats obtenus sont indiqués dans la table IV.

Dans la première colonne de cette table est indiquée la provenance de l'eau, dans la seconde les cc. qui correspondent à l'action iodotannique, dans la troisième l'action iodotannique A, dans la quatrième les valeurs de D (table III), dans la cinquième l'alcalinité iodotannique A_D et dans la sixième l'alcalinité C mesurée par une solution au 1/5 normale d'acide chlorhydrique (indicateur hélianthine).

TABLEAU IV.

Eau potable.	Centimètres cubes.	$A = \frac{245}{cc.}$	D.	$A_D = A + D$.	C.
1. Eau de la ville d'Athènes	26,7	9,2	+0,2	9°4	9°2
2. Eau (1) 2 p. + eau distillée 1 p..	37,2	6,6	—0,3	6,3	6,1
3. Eau (1) 1 p. + eau distillée 1 p..	48,2	5,1	—0,5	4,6	4,6
4. Eau de source (Sarisa).....	41,0	6,0	—0,3	5,7	5,9
5. Eau de puits.....	12,9	19,0	+1,8	20,8	20,7
6. Eau de puits.....	10,8	22,7	+2,4	25,1	24,9
7. Eau de canalisation	21,6	11,3	+0,5	11,8	11,9
8. Eau de puits.....	9,0	27,2	+3,2	30,4	30,5

Les différences observées entre ces deux méthodes de détermination de l'alcalinité des eaux potables ne dépassent pas les 0°,2 d'alcalinité.

Liquides physiologiques. — La méthode iodotannique est indiquée pour la détermination de l'alcalinité de plusieurs liquides organiques, et spécialement de ceux qui présentent une petite alcalinité, sang, salive, etc.

Résumé.

Nous avons exposé dans le présent travail une nouvelle méthode pour le dosage de l'alcalinité de solutions et spécialement de solutions très diluées. Par cette méthode on peut obtenir des résultats exacts même avec des solutions alcalines à 1/10000 — 1/40000 normales, auxquelles les méthodes usuelles sont inapplicables.

Le réactif iodotannique utilisé dans ces dosages a aussi une action marquée sur l'eau distillée ($A_{H^2O} = 1,16$) et même sur les solutions très faiblement acides, solutions pour lesquelles l'action iodotannique se trouve $A = 1,16$ à 0. L'eau se place ainsi dans une série continue entre les alcalis et les acides.

L'étude de l'action iodotannique des solutions faiblement acides, ainsi que celle de la réaction iodotannique rouge fera l'objet de publications prochaines.

(Athènes, Laboratoire de Chimie de l'Université.)

N° 54. — Analyse des compositions d'amorces; par MM. MARQUEYROL et P. LORIETTE.

(10.7.1918)

L'analyse des compositions d'amorces est une opération familière à tous les chimistes qui se sont occupés de la fabrication et de la vérification des charges d'amorces ou de détonateurs. Cette analyse ne présente pas de difficultés sérieuses; elle exige cependant beaucoup de soins et de méthode en raison de la grande variété des matières organiques ou minérales que ces compositions peuvent renfermer, en raison aussi des faibles quantités dont on dispose généralement dans les cas intéressants, c'est-à-dire dans les cas où il s'agit de produits de provenances étrangères et dont la composition est totalement inconnue.

Il est évident qu'une analyse immédiate méthodique basée sur l'emploi de dissolvants convenablement choisis s'impose pour de tels produits. Elle s'impose d'ailleurs d'autant plus fortement que la quantité de matières dont on dispose est plus petite. Il est impossible de penser à déterminer la composition qualitative de ces matières en essayant au hasard des réactions sur la matière telle quelle.

La méthode qui est employée au Laboratoire Central des Poudres et qui repose entièrement sur des propriétés connues, permet de faire sur une très petite quantité de matière une analyse qualitative, qui, en même temps, est approximativement quantitative. L'analyse comprend les opérations suivantes:

1° *Epuisement de la matière par l'éther anhydre.* — Les composants organiques (trinitrotoluène, acide picrique, tétryl, etc.) passent en solution (1). On filtre, on lave à l'éther le résidu insoluble. La solution filtrée est évaporée à la température ordinaire dans un cristallisoir taré. On sèche vers 60° et on détermine le poids du résidu. On étudie ensuite sa composition au moyen des caractères et des réactions des composés nitrés organiques.

2° *Le résidu, insoluble dans l'éther est épuisé par quelques cc.*

(1) L'éther pur ne dissout, même à chaud, que des traces de fulminate de mercure et d'azoture de plomb.

100 cc. d'éther anhydre à l'ébullition dissolvent 0gr,0028 de fulminate de mercure et 0gr,0027 d'azoture de plomb.

Ces corps sont un peu plus solubles dans le chloroforme. 100 cc. de chloroforme à l'ébullition dissolvent 0gr,0066 de fulminate de mercure et 0gr,0034 d'azoture de plomb.

d'eau froide (2). — On filtre, on lave avec très peu d'eau le résidu insoluble, on évapore vers 60° dans un cristallisoir taré et on pèse le résidu. On étudie ensuite la composition du résidu qui comprend les sels solubles dans l'eau (chlorates, nitrates, etc.).

3° *Le résidu obtenu après épuisement à l'éther et à l'eau est traité à froid par 10 cc. d'une solution de KCN à 5 0/0 environ.* — On laisse environ 2 heures en contact en agitant de temps en temps, on filtre et on lave avec quelques cc. de la solution de cyanure, puis à l'eau. La solution cyanurée qui a dissous le fulminate de mercure est portée à l'électrolyse (appareil Riche, 2 éléments d'accumulateurs). Le mercure se dépose entièrement en quelques heures sous forme d'un miroir adhérent au creuset et qu'on peut laver et peser. Du poids du mercure on déduit celui du fulminate.

Il est d'ailleurs possible de mettre en évidence le fulminate de mercure dans une portion de la solution cyanurée. Il suffit de décomposer le cyanure de potassium par l'acide nitrique, le fulminate se dépose en grande partie.

Le résidu insoluble dans le cyanure est placé dans un petit ballon à distiller avec quelques cc. d'eau, on acidifie par 1 cc. d'acide acétique glacial. On porte à l'ébullition et on recueille ce qui passe dans une solution d'azotate d'argent à 5 0/0 environ. Quand il y a de l'azoture de plomb, il se produit un précipité d'azoture d'argent; on le filtre, on le lave avec un peu d'eau, puis à l'alcool et à l'éther. On sèche et pèse. On déduit du résultat trouvé le poids approximatif de l'azoture de plomb. On caractérise l'azoture d'argent par la façon dont il se comporte au choc et dans la flamme.

Cette méthode, appliquée à un certain nombre de mélanges, a donné les résultats suivants :

		Trouvé.	
Azoture de plomb	0,5	Azoture de plomb...	0,47
Fulminate de mercure	0,5		
Azoture de plomb	0,1	Azoture de plomb...	0,08
Fulminate de mercure	0,7		
Azoture de plomb	0,1	Azoture de plomb...	0,079
Fulminate de mercure	0,1		
Azoture de plomb	0,472	Azoture de plomb...	0,42

(2) Solubilité dans l'eau à 18° : fulminate de mercure 0gr,704, azoture de plomb 0gr,416 par litre.

Remarque. — On peut aussi rechercher l'azoture en traitant directement le résidu insoluble dans l'éther et l'eau par l'acide acétique.

L'analyse ainsi faite fournit la composition qualitative et aussi, approximativement, la composition quantitative du mélange. Très souvent cette analyse suffit pratiquement; elle permet en effet de voir si la matière appartient à l'un des nombreux types connus. Il sera généralement sans intérêt dans ce cas de procéder à une analyse quantitative rigoureuse. Si au contraire une telle analyse est nécessaire, on l'effectuera sur la partie de la substance qui a été mise en réserve en se guidant sur les résultats déjà obtenus.

Exemple. — L'analyse méthodique d'une matière, conduite comme il a été indiqué, a donné :

Soluble éther..... 80 0/0 (trinitrotoluène)
— eau ..... 3 0/0 (chlorate de potasse)

Le cyanure de potassium dissout le reste de la matière (fulminate de Hg).

La composition examinée n'offre rien d'intéressant, il est tout à fait inutile de recourir à une analyse quantitative plus rigoureuse.

N° 55. — Dosage des sucres aldéhydiques par l'iode en milieu alcalin. Applications; par MM. H. COLIN et O. LIÉVIN.

(12.7.1918)

Dans les recherches de physiologie végétale sur la genèse et les transformations des hydrates de carbone, il est souvent utile de connaître les proportions respectives de glucose et de lévulose présents dans une liqueur réductrice. En combinant les lectures polarimétriques et les dosages par réduction, il est facile de calculer le pouvoir rotatoire du mélange : on en déduit sa teneur en glucose et en lévulose.

Mais certaines liqueurs trop étendues ou peu limpides se prêtent mal aux lectures polarimétriques; et, en tous cas, il est utile de pouvoir contrôler les résultats obtenus.

On sait que le brome en solution aqueuse et à froid oxyde les sucres aldéhydiques en respectant leurs isomères cétoniques; mais la réaction s'effectue lentement : on doit souvent attendre plusieurs jours, et il est difficile dès lors de fixer le terme de la

réaction ; d'ailleurs, à la longue, les sucres cétoniques sont attaqués eux aussi.

M. Bougault (1) a proposé une méthode nouvelle basée sur le principe suivant : en milieu faiblement alcalin l'iode oxyde le glucose d'après l'équation :

$$R.CHO + H^2O + 2I = R.COOH + 2HI$$

Le lévulose, dans les mêmes conditions, n'est pas sensiblement touché.

Le grand inconvénient de la méthode, de l'aveu de M. Bougault lui-même, réside dans ses nombreuses incompatibilités. Nous avons essayé néanmoins d'en tirer parti, et c'est à titre de renseigdements que nous publions les remarques suivantes.

L'alcalinité doit être assez faible pour éviter l'oxydation des groupements alcooliques : M. Bougault conseillait le mélange $CO^3Na^2 + CO^3NaH$. Nous avons employé de préférence une liqueur alcaline renfermant par litre 35 gr. de phosphate de soude cristallisé et 50 cc. de soude normale.

Il convient d'additionner la prise d'essai d'une quantité d'iode au moins triple de celle qui suffirait à oxyder le sucre présumé et d'un volume de liqueur alcaline double de celui du volume d'iode décinormal. Dans ces conditions, la réaction est totale après une heure ; on acidule alors légèrement par un acide fort SO^4H^2 ou HCl et on dose l'excès d'iode par une solution centinormale d'hyposulfite en présence d'empois.

Evidemment il est nécessaire que les extraits végétaux soient débarrassés des substances albuminoïdes, tannins, matières colorantes, et en général de tous les principes étrangers aux sucres et capables de fixer de l'iode. Pour cela, on défèque soigneusement à l'extrait de saturne et parfois au nitrate mercurique ; et alors il faut ne pas perdre de vue l'entraînement possible des hexoses par les précipités.

Voici quelques résultats obtenus sur des extraits de plantes à inuline pour lesquelles il est si important de connaître la proportion du glucose : nous indiquons comparativement les valeurs du rapport du glucose au lévulose $\frac{G}{L}$ calculées d'après les indications du polarimètre et du dosage par l'iode :

(1) *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1917, 7e série, t. **16**, p. 97.

Valeur de $\frac{G}{L}$.

	D'après le polarimètre.	D'après la méthode à l'iode.
Topinambour :		
Tubercules 15 mai 18.....	0,32	0,29
— 22 mai 18.....	0,28	0,32
— 29 mai 18.....	0,18	0,20
— 29 mai 18.....	0,15	0,20
— 22 juin 18.....	0,32	0,30
Plante étiolée (pousses).....	2,23	3,1
Chicorée de Magdebourg :		
Tubercules 1re année 2 mai 18....	0,20	0,27
— — 8 mai 18....	0,23	0,28
— — 22 mai 18....	0,22	0,29
— 2e année 30 mai 18....	0,12	0,27
Tige 2e année 30 mai 18.....	0,70	1,00
— —	0,80	1,00
Feuilles étiolées.....	2,00	2,8
Aunée : tige	1,34	1,70
— feuilles.....	1,74	9

En général les résultats sont assez concordants. C'est avec les tubercules et les racines que la méthode à l'iode réussit le mieux. Les feuilles donnent des résultats incertains, toujours trop forts : la défécation laisse subsister dans ce cas des principes oxydables ou fixant l'iode.

Quoi qu'il en soit, cette méthode peut rendre de réels services et nous semble mieux indiquée que toute autre pour contrôler les résultats obtenus par le polarimètre, et, quand les chiffres trouvés sont concordants, il semble bien que rien ne peut plus infirmer leur valeur.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

L'essai de dureté des métaux à la bille Brinell ; GUILLERT (*C. R.*, t. **165**, p. 468 ; 10.1917). — Modification permettant d'exécuter très rapidement l'essai Brinell, en réalisant un appareil où P max. atteinte soit automatiquement réglée par la vitesse de mise en charge. R. FABRE.

Sur la purification des sels par clairçage ou par cristallisation fractionnée ; E. RENGADE (*C. R.*, t. **165**, p. 287 ; 8.1917). — Pour une même T finale, ces 2 opérations mettent à profit le même équilibre entre solvant et cristaux. Quand on traite par une petite quantité d'H^2O, un mélange de NO^3NH^4 et NaCl, à T ord., l'équilibre sera monovariant, c'est-à-dire qu'il y aura 4 phases en présence ; un des sels disparaît donc; l'expérience microscopique montre que c'est NaCl. R. FABRE.

Sur une méthode de détermination des poids moléculaires ; Ed. URBAIN (*C. R.*, t. **165**, p. 65; 7.1917). — Cette méthode est applicable au cas de 2 liquides non miscibles et volatils (H^2O et CCl^4, H^2O et C^6H^6, H^2O et tétrahydrure de limomène), où l'on connaît le poids mol. d'un composant. Si H est la pression du mélange à T, p et p_1 les pressions partielles, $p_1 = H - p$, H et p étant connues ; en se basant sur la remarque de Berthelot, que, dans un tel mélange, si d, p et q représentent la densité de vapeur, la tension et le poids de liquide passant à la distillation pour 100 gr. de distillat, et d_1, p_1 et q_1 les données correspondantes de l'autre liquide, on peut écrire : $\frac{d \times p}{d_1 \times p_1} = \frac{q}{q_1}$; on en déduira d_1 et le poids mol. $M = \frac{28.75\, d\, p\, q_1}{(H-p)\, q}$. R. FABRE.

Sur la distillation des mélanges sulfonitriques ; P. PASCAL (*C. R.*, t. **165**, p. 589 ; 10.1917). — Etude faite en prenant pour constituants indépendants H^2O, SO^4H^2 et NO^3H en construisant la surface des points d'Eb. sous P. normale et la proport. en NO^3H des vapeurs émises. Quand l'ac. initial est peu hydraté, la conc. de la vapeur émise diminue sans cesse ; pour les ac. riches en H^2O, la conc. en NO^3H de la vapeur passe par un maximum ne coïncidant pas avec un max. de conc. du liquide en ébullition, ou du liquide condensé. Les graphiques construits donnent les éléments nécessaires à la théorie de la conc. en cornue des ac. nitriques faibles, et de la dénitration en colonne des mélanges sulfonitriques. R. FABRE.

Action des acides sur le pouvoir rotatoire du saccharose et du sucre interverti, en présence de sels solubles ; Em. SAILLARD (*C. R.*, t. **165**, p. 116; 7.1917). — Les sels solubles (chlorures, acétates) diminuent la polarisation à droite des sol. de saccharose et augmentent la polarisation à gauche des sol. de

sucre interverti (voir *Bull.* (4), **t. 17**, p. 384). Les ac. faibles (SO^2,CH^3CO^2H) ne changent pas le pouv. rot. du saccharose, en présence de NaCl, mais ils diminuent celui du sucre interverti dans les mêmes conditions, pouvant même annuler les effets de NaCl. Les ac. forts (HCl) augmentent la polarisation à gauche des sol. de sucre interverti et de NaCl. CO^2 est inactif. R. FABRE.

Sur l'hétérogénéité des aciers; H. LE CHATELIER et **E. L. DUPUY** (*C. R.*, t. **165**, p. 349; 9.1917). — Pour caractériser l'hétérogénéité des aciers non phosphoreux, il convient de modifier le réactif de M. Stead. Dans la formule proposée : alcool éthylique à 95° = 100 cc.; eau = 10 cc.; chlorure de cuivre crist. = 1 gr.; ac. picrique = $0^{gr},5$; HCl = $1^{cc},5$ à $2^{cc},5$, la teneur exacte en HCl est fixée par tâtonnement. Pour une certaine conc., on observe le maximum d'opposition entre les plages cuivreuses brunes et le métal non attaqué. Pour la photographie, on utilise une sol. plus ac. qui donne un dépôt de Cu uniforme; et l'on porte l'échantillon dans une sol. sat. de CO^3NaH où l'on fait passer quelques secondes un courant de $0^a,1$ par c^2. Cu est oxydé où le dépôt est épais, et il redissout partout ailleurs. Tous les aciers accusent une hétérogénéité, surtout s'ils ont trempés et refroidis à 300°. Les zones parallèles, dans les aciers laminés, proviennent de l'allongement des zones hétérogènes formés pendant la solidif. première du métal fondu. Les examens sont faits avec un grossissement de 10 diamètres. R. FABRE.

Sur l'hétérogénéité des aciers; G. CHARPY et **J. BONNEROT** (*C. R.*, t. **165**, p. 536; 10.1917). — Par action du réactif cuprique de Le Chatelier, et élimination du Cu par NH^3, la perlite apparaît en blanc et la ferrite en sombre. Les résultats varient d'un point à l'autre d'une masse métallique suivant les dimensions du lingot et le travail mécanique subi. Pour servir à un classement des aciers, il faut, en outre, définir le degré d'hétérogénéité, c'est-à-dire la différence de qualité des parties juxtaposées, qui est influencé par la composition chimique du métal. Cette détermination nécessiterait une méthode expérimentale plus précise que celle dont on dispose. R. FABRE.

Sur la formation de la troostite et de la martensite; P. DEJEAN (*C. R.*, t. **165**, p. 182; 7.1917). — Si l'on trace les courbes de refroidissement d'un acier au W, on remarque que les points critiques de refroidissement varient lorsqu'on modifie la T initiale.

Si T initiale de refroidissement = 850-900°, le premier point critique existe entre 700 et 800°. Si T initiale > 900°, un 2e point apparaît à T < 400°. Il en est de même pour beaucoup d'autres aciers, tels que les aciers auto-trempants. L'étude micrographique montre que ceux qui ont manifesté le 1er point sont à perlite ou troostite ; ceux qui ont donné le 2e point sont martensitiques. La courbe de trempe d'aciers au C montre, entre 700 et 500°, un point analogue au premier et à T < 200°, un point rappelant le second. Il n'y a donc pas de discontinuité entre le point de form. de la perlite et de la troostite, qui paraissent formées d'un agrégat de ferrite et de cémentite; la perlite renferme tout le C, et la troostite une partie du C de l'acier. Au-dessous du premier point, l'austénite existe jusqu'à T de transf. en martensite. La nature de la martensite et de la troostite apparaît donc différente. Pour obtenir de la martensite pure, il faut dépasser le point critique de chauffage d'autant plus que la vitesse de refroidissement est plus faible.

R. FABRE.

Sur la classification des aciers au nickel et des aciers au manganèse ; P. DEJEAN (*C. R.*, t. **165**, p. **334**; 10.1917). — Les aciers au Ni, selon qu'ils contiennent plus ou moins de 25 0/0 de Ni, sont dits réversibles ou irréversibles, et leur point critique se produit ou non à la même T au chauffage et au refroidissement. Par la détermination des points critiques de refroidissement, les aciers à moins de 10 0/0 Ni, se montrent perlitiques et sont doux; de 10 à 25 0/0, ils sont durs et martensitiques, c'est une subdivision des aciers du Ni irréversibles. Il en est de même pour les aciers au Mn. Jusqu'à 3,5 0/0 de Mn, ils sont perlitiques; de 3,5 à 11 0/0 ils sont martensitiques. Il existe une zone intermédiaire de 3,5 à 4 0/0, plus étendue pour les aciers contenant de 0,7 à 1 0/0 de C.

R. FABRE.

Martensite, troostite, sorbite; P. DEJEAN (*C. R.*, t. **165**, p. 429; 10.1917). — La martensite, constituant essentiel des aciers à aimants, diffère de l'austénite qui est, comme elle une sol. solide de C dans Fe, en ce qu'elle est très magnétique. C'est le constituant normal des aciers trempés, à partir de 800° ou plus. La troostite s'obtient dans la trempe d'un acier chauffé à T > que point critique, avec une énergie insuffisante pour obtenir la martensite. Taches arrondies réparties sur un fond d'austénite ou de martensite; agrégat ultramicrosc. de Fe^3C et Fe. La sorbite, à peu près identique, est obtenue à T < que

point critique; elle constitue le fond des prép. microsc. et résulte de la déc. *in situ*, de la martensite. La form. de la perlite et de la troostite étant caract. par le même point critique; on passe de l'une à l'autre par des modifications légères des conditions de production. R. FABRE.

Mécanisme de la trempe des aciers au carbone; P. CHEVENARD (*C. R.*, t. **165**, p. 59; 7.1917). — Cette étude nécessite un dispositif d'analyse thermique applicable lorsque T varie avec une vitesse de plusieurs centaines de degrés par seconde. Elle est basée sur ce fait, que la vitesse de refroidissement spontané, dans une atmosphère inerte, d'un fil d'acier, préalablement porté au rouge par un c^t électrique, varie avec la nature du gaz. Le refroidissement dans H provoque une trempe, dans N un recuit. Par mélange de 2 gaz, on a la gamme des intermédiaires. La courbe de dilatation est inscrite photographiquement. L'état du fil est caractérisé par l'examen microscopique et les essais mécaniques. L'aspect de la transf. au refroidissement dépend de T atteinte à la chauffe. La transf. unique à haute T correspond au recuit = perlite. Le rejet aux basses T donne l'état trempé = martensite, renfermant une certaine proport. de métal stable à chaud contenant C à l'état de sol.; il s'effectue par un mécanisme de dédoublement. Aux points de dédoublement, on observe un mélange de martensite et de troostite; celle-ci correspond à la partie transf. à haute T et possède la constitution de la perlite. Pour un mode de refroidissement donné, T max. de recuit, et T minima de trempe sont d'autant plus élevées et écartées que la vitesse est plus faible. Sur les échantillons volumineux, trempés par immersion, P. au centre tend à s'opposer au passage de Fe γ à l'état α. R. FABRE.

La trempe de l'acier; H. LE CHATELIER (*C. R.*, t. **165**, p. 172; 7.1917). — Les exp. récentes de MM. PORTEVIN, CHEVENARD et DEJEAN (voir ce *Bull.*) sont la démonstration de la théorie de la trempe de M. H. LE CHATELIER (*Bull. Soc. Encouragement*, 1895, p. 1340). La trempe a pour effet de maintenir C à l'état où il se trouvait au-dessus de 700°. Mais les transf. de Fe ne sont pas maintenues par la trempe, p. ex. celle qui correspond à la disparition du magnétisme. Le produit normal de la trempe, à partir de 800°, est la martensite, sol. solide de C dans Fe α, très magnétique, contrairement à l'austénite. Pour des vitesses moyennes de trempe, il se produit de la troostite, chimiquement identique à la perlite, mais donnant des aciers plus durs. En résumé, dans un

acier eutectoïde, à 0,8 0/0 de C, l'austénite se transforme en perlite pour une vitesse de refroidissement faible, en troostite, pour une vitesse moyenne, en martensite si la vitesse est grande, et pour une vitesse énorme, cas pratiquement réalisé dans les aciers à 2 0/0 de Ni ou de Mn, il n'y a pas de transformation.

R. FABRE.

Sur les aciers au manganèse; A. PORTEVIN (*C. R.*, t. **165**, p. 62; 7.1917). — Par un refroidissement assez lent, l'auteur a déjà signalé (voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 232) la présence du constituant perlitique dans des aciers au Cr où l'on n'avait observé, jusqu'alors, que de la martensite. Des aciers au Mn, traités de la même façon (durée du refroidissement : 75 h. de 1300° à 100°) et soumis à l'examen microscopique, ont permis de constater la transf. partielle à T élevée (perlite, troostite), le surplus restant non transf. (austénite), ou subissant à basse T la transf. qui amène la naissance de la martensite. R. FABRE.

Sur la carburation du fer par les cyanures et les cyanates alcalins; PORTEVIN (*C. R.*, t. **165**, p. 180; 7.1917). — Pour la cémentation superficielle du fer et de l'acier, on utilise les cyanures et ferro-cyanures alcalins; par chauffage à 800°, il y a form. de cyanates. L'examen de l'action carburante produite sur le fer par des mélanges à proport. variables de KCN et KOCN permet de conclure au rôle essentiel joué par KOCN, le maximum de carburation ayant lieu pour les mélanges contenant 25 à 40 0/0 de cyanate. Les cyanures agissent toujours pratiquement en présence d'O ou d'oxydants. R. FABRE.

Sur les propriétés réfractaires de la silice; H. LE CHATELIER et **B. BOGITCH** (*C. R.*, t. **165**, p. 218; 8.1917). — Les propr. éminemment réfractaires de SiO^2 ont permis de l'utiliser quand on atteint des T que les briques d'argiles ne peuvent supporter. Le point de F. de la kaolinite, fixé à 1780°, est en réalité un affaissement de la matière, qui se produirait à T inférieure si P augmentait. Par contre, le quartz fond sans ramollissement préalable à cette T. La résistance à l'écrasement des briques de SiO^2 est encore de 12 kg. par c^2. à 1700°, résistance qui n'est pas atteinte par les briques de MgO moins fusibles. Dans celles-ci, en effet, les grains de MgO nagent dans le magma fondu constitué d'oxydes basiques (Al^2O^3,Fe^2O^3) fusibles dès 1200°, tandis que le quartz, instable aux hautes T, s'y dissout, et recristallise en cristo-

balite, puis en tridymite, formant un réseau indéformable. Cela explique que les briques peu cuites, dont le réseau n'est pas formé, sont fusibles et inutilisables. Les facteurs dont dépend sa rigidité sont la proport. des oxydes fondants (3 à 5 0/0), la T actuelle de la brique (1700° dans les fours à acier), la bonne constitution du réseau qui nécessite, pendant la fabrication des briques, 1450°, plusieurs jours, et sa désagrégation possible par chauffe trop rapide (écaillage), s'il existe des grains de quartz non transf. De nombreux essais permettent de constater que toutes les bonnes briques, à 1600°, pendant 1 h. de chauffage, ont une résistance minima à l'écrasement, de 10 kg. par cm². R. FABRE.

Sur les propriétés réfractaires de la magnésie ; H. LE CHATELIER et **B. BOGITCH** (*C. R.*, t. **165**, p. 488; 10.1917). — Les briques de MgO ont permis le développement des procédés basiques en sidérurgie, les laitiers altérant, dans ce cas, celles d'argile ou de SiO^2. MgO pure fond à 2400°, mais elle contient Fe^2O^3, SiO^2 et un peu d'Al^2O^3 qui augmentent la fusibilité. Par l'essai de résistance à l'écrasement à différentes T, on constate qu'elle s'abaisse brusquement entre 1300 et 1400°. Tout se passe comme si les grains de MgO étaient isolés dans un magma fondu, et les meilleures briques de MgO sont inférieures à celle de SiO^2 à 1600°. Pendant le refroidissement, la matière écrasée se ressoude et reprend sa dureté première. R. FABRE.

Sur le sulfate acide de zirconyle ; E. CHAUVENET (*C. R.*, t. **165**, p. 25 ; 7.1917). — Le tétrahydrate de ce sulfate, obtenu par évaporation d'une sol. sulfurique de ZrO^2, perd $3H^2O$ à 120°, et devient anhydre à 200°. Le monohydrate correspond à la formule $\left[Zr<^{O}_{SO^4}\right]^{SO^4}_{H^2}$, comme le démontre la cryoscopie et les mesures de résistance pendant sa neutralisation. En liq. étendue, on a : $4Zr<^{O}_{SO^4}.SO^3 + aq. = 5SO^4H^2 + \left[Zr<^{O}_{SO^4}\right]^3.ZrO^2$. On note sur la courbe de neutralisation 2 points anguleux, corresp. au sulfate neutre et au sulfate bas. : $\left[Zr<^{O}_{SO^4}\right].ZrO^2$. Par hydrolyse, $\left[Zr<^{O}_{SO^4}\right]^3ZrO^2$ se transforme en $\left[Zr<^{O}_{SO^4}\right].ZrO^2$, car la résistance de sa suspension aqueuse varie selon cette hypothèse, et il entre en sol. une quantité de SO^4H^2 voisine de celle calculée pour la transf. L'état le plus stable du système SO^3 et ZrO^2 est donc

$\left[Zr<^{O}_{SO^4}\right].ZrO^2$. Le groupe ZrO^2 a tendance à donner des comp. $\left[Zr<^{O}_{A}.ZrO^2\right]$, A étant un radical acide. R. FABRE.

Etude du système eau, oxalate d'uranyle, oxalate de sodium; A. COLANI (*C. R.*, t. **165**, p. **111** ; 7.1917). — L'étude des courbes de solubilité du système, à 15° et à 50°, montre l'existence des combinaisons : $Na^2(UO^2)^4(C^2O^4)^5.11H^2O$, $Na^2(UO^2)^2(C^2O^4)^3.5H^2O$ et $Na^2(UO^2)(C^2O^4)^2.5H^2O$, et non $4H^2O$ (ROSENHEIM et LIENAU, *Zeitschr. anorg. Chem.*, t. **20**, 1899, p. 281) ou $6H^2O$ (WYROUBOFF *Bull. Soc. fr. minéral.*, t. **32**, 1909, p. 357 et 364). Le sel $Na^6(UO^2)^2(C^2O^4)^5.13H^2O$, de WYROUBOFF n'a pu être reproduit (crist. à 50° d'un mélange équimol. de $C^2O^4Na^2$ et de $C^2O^4UO^2.3H^2O$) ; l'auteur a obtenu, à sa place, $Na^2(UO^2)(C^2O^4)^2.5H^2O$. Ces comp. sont des complexes, fortement dissociés pour certaines branches de la courbe de solubilité. R. FABRE.

Action de l'acide métaphosphorique sur les oxydes de molybdène; A. COLANI (*C. R.*, t. **165**, p. 185 ; 7.1917). — PO^3H, au rouge, agit sur MoO^3, en donnant une réduction faible, rappelant un peu son action sur UO^3, quoiqu'il n'y ait aucun rapport entre les composés obtenus avec les 2 oxydes (Voir *Th. Doc.*, 1907, p. 45). Le bioxyde MoO^2 se scinde en un oxyde inférieur Mo^2O^3 qui donne un métaphosphate et un oxyde de constitution mal connue, dissous dans PO^3H. Il n'y a aucune analogie entre UO^2, oxyde basique et MoO^2, oxyde salin. R. FABRE.

Condensation, sous l'action de la potasse, du cyclohexanol avec l'alcool butylique secondaire; synthèse du cyclohexyl-4-butanol ; M. GUERBET (*C. R.*, t. **165**, p. 559 ; 10.1917). — L'enchaînement se fait aux dépens du groupement fonctionnel du cyclohexanol sur le C de l'alcool isobutylique auquel est attaché le plus d'H : $C^5H^{11}OH + CH^3.CHOH\text{-}CH^2\text{-}CH^3 = H^2O + C^6H^{11}\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CH^3$. La réaction a lieu en tube scellé à 210°, pendant 24 heures. On purifie par dist. fract. sous P. réduite. *Cyclohexyl-4-butanol-3* : liquide incol. $Eb_{31} = 126\text{-}127°$, $d_0 = 0,9463$. Par CrO^3 s'oxyde en acétone, puis en ac. hexahydrophénylacétique et CH^3CO^2H. *Ether acétique* $C^{10}H^{19}.C^2H^3O^2$, $Eb_{31} = 129\text{-}130°$. *Phényluréthane*, aig. prism. incol. F. 76°. *Cyclohexyl-4-butanone-3*, liquide incol., peu sol. H^2O, $Eb_{31} = 123\text{-}124°$, $\alpha_0 = 0,917$; sa *semicarbazone*, aig. prism. incol. F. 145-146°. R. FABRE.

Les alcools et les bases du goudron du vide ; A. PICTET, O. KAISER et A. LABOUCHÈRE (*C. R.*, t. **164**, p. 113 ; 7.1917). — Les auteurs séparent les comp. oxygénés à fonction alcoolique (2 0/0) des comp. azotés basiques (0,2 0/0), à l'état d'alcoolates de Na solides. Ceux-ci traités par H^2O, régénèrent les alcools qu'on sépare par dist. fract. Les comp. basiques sont purifiés par crist. de leurs picrates. Parmi les alcools, un comp. saturé, le *p-méthylcyclohexanol*, $C^7H^{14}O$, a été identifié et, en outre, $C^8H^{10}O$ et ses 3 homologues supérieurs. Ceux-ci, comp. non saturés, se convertissent très facilement en phénols à l'air. Parmi les bases, la fraction la plus basse correspond à la formule C^7H^9N ; c'est un mélange de *toluidines* ; à côté d'elles, on rencontre des bases secondaires non saturées C^8H^7N et ses 4 homologues supérieurs. Les alcools semblent identiques à ceux retirés de l'extrait benzénique de houille, et doivent exister comme tels dans la houille. Les bases de l'extrait de houille diffèrent de celles du goudron, et il est à présumer que ces alcaloïdes fossiles ne sont pas volatils sans décomposition, même sous P. réduite. R. FABRE.

Sur les divers modes de dédoublement des amines par catalyse : retour à l'aniline des anilines substituées ; Paul SABATIER et G. GAUDION (*C. R.*, t. **165**, p. 809 ; 8.1917). — Ni réduit provoque à 300-350°, divers dédoublements mol., dans le cas des amines. — 1° *Déshydrogénation des amines*. La cyclohexylamine produit l'aniline ; la pipéridine, la pyridine, etc. En outre, une amine de la forme $R\text{-}CH^2\text{-}NH^2$ fournit le nitrile R.CN. (Voir extrait suivant). La soustraction d'H peut intéresser à la fois le groupe amide et un atome de C non voisin : synthèse de l'indol au moyen de la méthylorthotoluidine (CARRASCO et PADOA, *Lincei*, t. **15** (2), 1906, p. 699) ; 2° *Séparation de NH^3*, chez les amines forméniques $C^2H^5NH^2 = NH^3 + C^2H^4$; 3° *Séparation d'amine aromatique*. $2\,C^6H^5\text{-}NH\text{-}CH^3 = C + CH^4 + 2\,C^6H^5.NH^2$, ce qui permet un retour à l'aniline au moyen des anilines substituées. R. FABRE.

Sur un nouveau cas de catalyse réversible : formation directe des nitriles à partir des amines de même chaîne carbonée ; Paul SABATIER et G. GAUDION (*C. R.*, t. **165**, p. 225 ; 8.1917). — On peut réaliser la transf. des amines en nitriles à même chaîne carbonée, en faisant passer des vapeurs d'amines sur Ni réduit à 300-350°. La benzylamine $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}NH^2$ donne le nitrile benzoïque $C^6H^5.CN$ avec un R^t de 30 0/0 ; l'isoamylamine $(CH^3)^2.CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2NH^2$, le cyanure d'isobutyle $(CH^3)^2.CH\text{-}CH^2\text{-}$

CN. Avec la méthylamine, on n'a pas eu de bons résultats. L'emploi de Cu comme catalyseur fournit des produits beaucoup plus complexes. R. FABRE.

Transformation d'amines secondaire et tertiaire aliphatiques en nitrile; **A. MAILHE** et **F. de GODON** (*C. R.*, t. **165**, p. 557; 10.1917). — Si on dirige sur Ni à 320°, des vapeurs d'isoamylamine les réactions suivantes ont lieu : $(C^5H^{11})^2NH = C^5H^{10} + C^4H^9.CN + H^2$; et $3(C^5H^{11})^2NH = 2(C^5H^{11})^3N + NH^3$. Rt en nitrile : 60 0/0 du liquide recueilli. La triisoamylamine dirigée sur Ni à 360°, fournit aussi de l'isoamylnitrile $(C^5H^{11})^3N = 2C^5H^{10} + 2H^2 + C^4H^9\text{-}CN$. Ces transf. n'avaient pas encore été réalisées.

R. FABRE.

Obtention d'acidylhydroxamides à partir des semicarbazones d'acides α-cétoniques; **J. BOUGAULT** (*C. R.*, t. **165**, p. 592; 10.1916). — En ajoutant I à une sol. dans CO^3Na^2 d'ac. α-cétonique, on obtient l'hydroxamide de l'ac. contenant 1C de moins que l'ac. générateur : $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}\text{-}CO^2H + O = CO^2 + C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}NHOH$, en même temps qu'il se forme par déshydratation, un nitrile $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CN$, qu'on sépare par entraînement à la vapeur d'eau. Ces acidylhydroxamides sont basiques, isomères des acides hydroxamiques. $R\text{-}CH^2\text{-}C\leqslant^{OH}_{NOH}$. Insol. H^2O, sol. solvants organiques, non hydrolysables par HCl (diff. avec ac. hydroxamiques), et donnant par KOH alc. : $C^6H^5CO^2H$ et HCN, tandis que le sel de l'ac. hydroxamique fournit la dibenzylurée. On ne peut passer de la série acide à la série basique par tautomérisation.

R. FABRE.

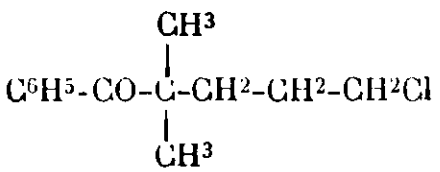
Sur la sensibilité de la méthode générale d'extraction des alcaloïdes dans l'eau ; **L. LAUNOY** (*C. R.*, t. **165**, p. 360; 9.1917). — En utilisant pour l'extraction des alcaloïdes d'une sol. aqueuse, 10 puis 5 cc. $CHCl^3$ en présence $0^{gr},50$ CO^3Na^2, on peut en déceler $0^{gr},0001$ au moyen des réactifs généraux des alcaloïdes. La sensibilité peut être accrue et atteindre 1/4.000.000 pour l'aconitine, par exemple. R. FABRE.

Sur la cristallisation de l'hémochromogène acide; **Ch. DHÉRÉ, L. BAUDOUX** et **A. SCHNEIDER** (*C. R.*, t. **165**, p. 515; 10.1917). — Une sol. d'hémine dans CH^3OH à 60°, est traitée en tube scellé

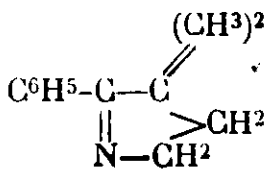
à 60°, pendant 15 minutes, par une trace d'hydrosulfite de Na. Il se forme en 24 h. des crist. rouges, pléochroïques, rhombiques. En raison de leur formation. on peut les considérer comme des cristaux d'hémochromogène acide probablement chloré.

R. FABRE.

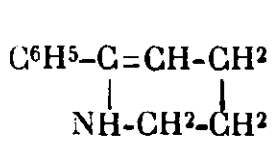
Synthèses au moyen de l'amidure de sodium (V). **Préparation de δ-aminocétones et de 2-phényl-3.3-dialcoyltétrahydropyridines; A. HALLER** et **Mme RAMART-LUCAS** (*Ann. de Chim.*, t. **8**, p. 5-22; 7 et 8.1917). — Les dialcoylacétophénones, sodées par NH^2Na, peuvent entrer en réaction avec le chlorobromure de triméthylène, pour donner des δ-chloracétones; ces dér. réagissent sur NH^3 pour former des 2-phényl-3.3-dialcoyltétrahydropyridines, bases qui, en sol. éthérée, fixent 1 HCl, tandis qu'en sol. aqueuse et ac., elles s'hydratent en sel de δ-aminocétone, par ouverture du noyau tétrahydropyridique. Par substitution de la méthylamine à NH^3, on obtient directement des δ-diméthylaminocétones. γ-*Chloropropyldiméthylacétophénone* (I), (chlorobromure de triméthylène et isopropylphénylcétone sodée en sol. toluène) (voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 242) $Eb_{11} = 165°$. Chauffée en tube scellé, à 100°, avec alc. saturé de NH^3, fournit la *2-phényl-3.3-diméthyltétrahydropyridine* (II), od. vireuse $Eb_{17} = 151°$, insol. H^2O, sol. alc., éther, HCl dil.; HCl fournit un *chlorhydrate*, paillettes blanches, F. > 220°. Elle s'hydrolyse par HCl ét., en *chlorhydrate-γ-aminopropyldiméthylacétophénone*, prismes, F. 220° (déc.) ce qui confirme la formule (II), différente de la formule (III) de A. Lipp et S. Gabriel (*Bull.* (4). t. **6**, p. 783-785, et t. **22**, p. 196)



(I).



(II).



(III).

son *chloroplatinate*, $C^{26}H^{40}N^2O^2PtCl^6$, insol. H^2O, légèr^t^ sol. alc. γ-*diméthylaminopropyldiméthylacétophénone* (cétone-δ-chlorée et diméthylaniline en sol. alc., en tube scellé, à 100°) liq. huileux. $Eb_{18} = 179°$, sol. alc., éther, HCl, insol. H^2O; son *chlorhydrate*, se déc. à 135-140°, et ppte par $PtCl^4$; par action d'acétate d'Ag à chaud et hydrolyse donne le γ-*oxypropyldiméthylacétophénone*, F. 120°, sol. alc., éther. — L'homologue supérieur, la γ-*chloropropylméthyléthylacétophénone*, prép. d'une façon analogue, est une huile légèr^t^ jaune $Eb_{14} = 175\text{-}180°$ (déc.). Il donne les mêmes

dér. que le précédent. *2-Phényl-3.3-méthyléthyltétrahydropyridine*, huile, $Eb_{15} = 160\text{-}161°$, sol. alc., éther, C^6H^6, HCl, donnant par HCl sec, un chlorhydrate crist. *γ-Diméthylaminopropylméthyléthylacétophénone*, huile jaunâtre, sol. HCl dil., et solv. org., dont le chlorhydrate F. 120° (déc.). *γ-propyldiéthylacétophénone*, caract. par son chloroplatinate. R. FABRE.

Identité des matières humiques de synthèse avec les matières humiques naturelles; L. C. MAILLARD (*Ann. de Chim.*, t. **7**, p. **113-152**; 1 et 2.1917). — N joue un rôle nécessaire dans les processus naturels d'humification; les mat. humiques obtenues ont une composition et, surtout, une teneur en N comparables à celles des produits synthétiques provenant de l'action des ac. aminés sur les sucres. On peut aussi comparer à ceux-ci les combustibles minéraux dont N paraît être l'agent fossilateur, et les bases cycliques du goudron de houille. Les mélanoïdiues, provenant de l'hydrolyse des mat. protéiques par les ac., possèdent aussi la même composition et les mêmes propr. générales. En résumé, les substances provenant de l'hydrolyse ac. des tissus végétaux ou animaux, appartiennent au même groupe que les mat. humiques synthétiques. R. FABRE.

Synthèse biochimique des glucosides d'alcools (IV). **Galactosides d'alcools; Em. BOURQUELOT** (*Ann. de Chim.*, t. **7**, p. **153-226**; 3 et 4.1917). — Voir *Bull.* (4), t. **13**, p. 253, 312, 510, 621, 616, 732, 1020, 1023; t. **15**, p. 55; t. **17**, p. 198, 367; t. **19**, p. 40-463; t. **21**, p. 127).

D'un nouveau procédé de dosage des matières réductrices de l'urine; Ch. RICHET et **H. CARDOT** (*C. R.*, t. **165**, p. 258; 8.1917). — Si, à une sol. dil. de MnO^4K sulfurique, on ajoute de l'urine, il y a décoloration plus ou moins complète, ce qui renseigne sur la fonction de réduction de l'urine et sur la quant. de mat. organiques, imparfaitement oxydées excrétées. On introduit dans une série de tubes à essais, 10 cc. de sol. sulfurique de MnO^4K, à $0^{gr},632$ 0/00; on ajoute $0^{cc},5$, $0^{cc},6$, etc. d'urine à 1/10 et on abandonne à T ambiante 24 h. On appelle index manganiqne, le nombre de litres de MnO^4K titré qui serait réduit par le volume total d'urine émis en 24 h. Il varie entre 80 et 160, chez le sujet sain. L'excrétion de substances réductrices est sans rapport avec celle de l'urée et subit des variations que les auteurs étudient.

R. FABRE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 26 JUILLET 1918.

Présidence de M. C. POULENC, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non résidants :

M. VIGOGNE, chimiste à la Société A. Chiris, villa des Tilleuls, route de Fréjus, à Cannes;

M. Augusto Adelino de MIRANDA, pharmacien à Porto, 123, rue Cedofeita.

MM. DEFACQZ, pharmacien major de 1re classe, et JAVILLIER, pharmacien aide-major de 1re classe, ont été nommés chevaliers de la Légion d'honneur. M. le Président leur adresse les félicitations de la Société.

M. TIFFENEAU fait hommage à la Société du tome I de la *Correspondance de Gerhardt*, tome qui comprend les lettres échangées entre Laurent et Gerhardt (1844-1852).

Il fait ressortir ce qui dans ces lettres intéresse tout particulièrement l'histoire et l'évolution des doctrines chimiques : la lutte contre les radicaux dualistiques avec démonstration que ceux-ci ne peuvent exister à l'état de liberté qu'après leur doublement; la correction des formules organiques par l'emploi des règles de divisibilité des exposants (Gerhardt) pouvant s'appliquer également aux composés azotés (règle de l'azote de Laurent); l'adoption d'un système unique de formules de résidus ou de radicaux opposée aux multiples formules « rationnelles » des dualistes; enfin, la définition exacte des expressions aujourd'hui classiques d'atome et de molécule.

Par ses nombreuses annotations, par ses intéressantes notes annexes, enfin par ses tables alphabétiques concernant les noms propres cités dans la *Correspondance* et les matières qui y sont traitées, cet ouvrage constitue un document précieux et utile pour l'histoire de la Chimie et notamment de la Chimie française, pendant la première moitié du XIXe siècle.

Attaque des creusets en alliage de platine et d'or par les alcalis.

MM. NICOLARDOT et CHATELOT exposent les résultats de leurs recherches sur les creusets en alliages divers de platine et d'or au point de vue de l'action sur ces alliages des bases alcalines et alcalino-terreuses à chaud. Ils se sont placés dans les conditions indiquées comme les meilleures pour éviter l'altération de ces creusets.

Ils ont pu constater que la potasse attaquait plus le platine et ses alliages que la soude. Le platine neuf résiste mieux que le platine vieux ; la présence de l'iridium ne semble pas augmenter la résistance du platine, au contraire. Dans les alliages d'or et de platine, le platine est attaqué le premier. Le durcissement du platine par le cuivre procure un alliage plus résistant que le précédent. De tous les alliages d'or, les plus résistants sont les alliages d'or et de palladium qui ne sont pas attaqués par la soude en fusion.

Avant de lever la séance, M. le Président prend la parole en ces termes :

Avant de prononcer la clôture de nos travaux au déclin de cette quatrième année de guerre, laissez-moi, Messieurs, à l'heure où nos cœurs débordent de fierté et d'espérance en présence des faits dont nous sommes chaque jour les témoins émerveillés, envoyer de votre part à l'héroïque phalange de nos combattants français et alliés l'expression de notre reconnaiasance et de notre admiration sans bornes.

Qu'ils sachent bien qu'acceptant la lutte sur le terrain où nos ennemis l'ont volontairement placée, les chimistes français ont tenu à honneur de mettre à leur service toutes les ressources de leur science et de leur énergie pour assurer en commun le triomphe de la plus juste et de la plus noble des causes.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 5 JUILLET 1918.

Présidence de M. DERRIEN, *vice-président.*

Le procès-verbal de la séance du 22 mars est lu et adopté.

MM. MASSOL et FAUCON ont étudié l'action du benzène et des dérivés phénylés du méthane sur les radiations ultra-violettes.

Benzène. — Le benzène pur présente une transparence remarquable pour les radiations violettes et ultra-violettes de longueur d'onde supérieure à $\lambda = 270$. Les dilutions donnent un spectre de bandes caractéristique entre $\lambda = 270$ et $\lambda = 240$, et laissent passer les radiations plus courtes de $\lambda = 240$ à $\lambda = 220$.

Le spectre caractéristique est constitué par une série de bandes déjà décrites par plusieurs auteurs, mais leur nombre varie de 4 à 8 suivant les méthodes employées. Avec notre spectrographe, avec la dilution à 4 : 1000 (dans l'alcool éthylique absolu) sous des épaisseurs variant progressivement de 2 à 5 millimètres, nous avons photographié *cinq* bandes dont les épaisseurs vont d'abord en s'élargissant régulièrement vers les courtes longueurs d'onde pour les trois premières, puis diminuent pour les deux autres, celle du milieu étant la plus large.

Toluène ou *monophénylméthane.* — Ce composé est déjà plus absorbant que le benzène pour les très courtes radiations, et son action sélective dans la région $\lambda = 270$ à $\lambda = 240$ est différente. Bien que les auteurs aient fait varier considérablement les concentrations et les épaisseurs, ils n'ont jamais observé un spectre aussi net qu'avec le benzène et nous n'avons trouvé que trois bandes : l'une du côté des plus courtes longueurs d'onde, les deux autres du côté des plus grandes longueurs d'onde, et celles-ci légèrement déplacées.

Diphénylméthane. — Il est plus absorbant que les deux composés précédents et les auteurs ont dû employer de plus grandes dilutions. Il absorbe les radiations *u. v.* dans les mêmes régions que le benzène et le toluène. Les divers auteurs ont trouvé des résultats assez différents. MM. Massol et Faucon ont constaté que son spectre est diffus, et se modifie brusquement pour de faibles variations d'épaisseur. Les bandes sont peu nettes, on peut seule-

ment conclure à une absorption générale entre $\lambda = 270$ et $\lambda = 240$. — E. Purvis (1) étudiant le spectre d'absorption d'un groupe de substances contenant *deux noyaux benzéniques* (parmi lesquelles le diphénylméthane) conclut que « *dans les composés bisubstitués, les bandes étroites des vapeurs du benzène sont complètement défigurées* ». Les auteurs arrivent à la même conclusion et se demandent si dans le cas actuel, il ne faut pas attribuer l'absence de netteté du spectre d'absorption à la présence de deux composés isomériques, l'un symétrique, l'autre dissymétrique, ou peut-être au passage continuel de l'une à l'autre des deux formes moléculaires.

Triphénylméthane. — Ce composé est encore plus absorbant que les précédents. La dilution à 1 : 4000 présente une large bande d'absorption entre $\lambda = 270$ et $\lambda = 230$, mais en diluant progressivement jusqu'à 1 : 10000, on l'a vue se résoudre en trois bandes apparaissant sous des épaisseurs différentes, et correspondant à trois des bandes du benzène.

D'une manière générale le benzène et les trois dérivés phénylés du méthane étudiés, présentent une grande analogie dans leur action sur les radiations violettes et ultra-violettes. D'abord ils possèdent une transparence remarquable pour les radiations inférieures à $\lambda = 270$; ensuite ils présentent une absorption sélective dans la région qui va de $\lambda = 270$ à $\lambda = 240$.

Le pouvoir absorbant augmente avec le poids moléculaire, et les spectres des dérivés du méthane diffèrent de celui que donne le benzène. Ils diffèrent également entre eux par le nombre et par la position des bandes; le plus diffus étant celui du diphénylméthane; ce que les auteurs attribuent à la présence de deux isomères ou peut-être à l'instabilité de la molécule qui pourrait bien passer d'une manière continue de l'une à l'autre des deux formes symétrique et dissymétrique.

Enfin, avec un échantillon de triphénylméthane considéré comme *pur*, MM. Massol et Faucon ont observé une large bande s'étendant de $\lambda = 390$ à 305 qui a été identifiée avec le spectre de l'anthracène à la dilution 1 : 10000. Cette bande a été signalée par Hartley et par Backer; ce qui montre que l'anthracène est une impureté fréquente du triphénylméthane. Il se forme en effet en même temps que d'autres produits secondaires dans la synthèse du triphénylméthane par la méthode de Friedel et Crafts, et son pouvoir absorbant pour les radiations *u. v.* est si grand que le spectroscope permet d'en déceler facilement les traces.

(1) E. Purvis, *J. Chem. Soc.*, 1914, . **115**, p. 591.

M. Fonzes-Diacon fait une communication sur la valeur fertilisante des algues de l'étang de Thau.

Les engrais potassiques de provenance de Stassfürth ne pouvant plus pénétrer en France, la Section Economique du ministère de la Guerre préconise l'exploitation des sources régionales de potasse.

C'est ainsi qu'elle a envisagé la possibilité de traiter les algues de l'étang de Thau (Méditerranée) en vue de l'extraction de leurs sels de potasse.

Malheureusement ces algues sont presque uniquement constituées par des zoostères, plantes phanérogames peu riches en iode, environ dix fois moins que les véritables algues des côtes bretonnes (laminariacées et fucacées) ce qui diminue fortement l'intérêt de leur exploitation; quant à leur teneur en potasse, elle est sensiblement égale à celle des algues de Bretagne.

Les zoostères donnent par dessiccation au soleil d'été 21 0/0 d'algues sèches; celles-ci, par calcination, abandonnent 41 0/0 de cendres par moitié solubles dans l'eau.

Ces cendres renferment 6,2 0/0 de potasse sous forme de sulfate, 11,4 SO^4K^2 0/0, et de chlorure, 2,7 KCl 0/0; leur faible alcalinité correspond à 1,85 CO^3Na^2 0/0.

Leur teneur en acide phosphorique est peu élevée; 0,46 0/0, correspondant à 1 0/0 de phosphate de chaux; elles sont riches en NaCl, 39,2 0/0 et silice 22,4 0/0; enfin leur teneur en chaux s'élève à 11,5 0/0, en magnésie à 5,4 0/0, en oxyde ferrique à 0,44 0/0.

S'il ne parait donc pas avantageux de tenter l'exploitation des sels de potasse contenus dans ces algues, on peut conseiller aux agriculteurs riverains de les utiliser en couches stratifiées avec le fumier de ferme; leur lente décomposition, tout en donnant de l'azote, entraînera la libération de leurs sels de potasse, ce qui augmentera dans des proportions très appréciables la valeur fertilisante du compost.

Brûlées sur les bords de l'étang pour diminuer le volume à transporter, leurs cendres pourraient être également utilisées comme engrais potassique par les riverains.

100 parties d'algues desséchées au soleil donnent en effet 41 parties de cendres renfermant 2,5 de potasse à l'état de sulfate et de chlorure, soit 5 fois plus que le fumier de ferme consommé.

M. Astruc communique quelques résultats obtenus par M. Canals sur le dosage de Ca, en présence de Mg, et qui font suite aux travaux précédemment effectués sur le même sujet par ces deux auteurs.

M. Canals indiquera, dans un mémoire, le détail de ses recherches. Il est arrivé aux conclusions pratiques et importantes que voici :

1° Le Mg ne précipite pas, en même temps que le Ca, à l'état d'oxalate, lorsque la dilution de l'ion Mg est supérieure à 1 0/0.
2° Le Mg est précipité à l'état d'oxalate, même lorsqu'on fait l'opération à l'ébullition; cependant, au mélange des précipités calcique et magnésien, on peut enlever ce dernier, par des lavages *abondants* à l'eau distillée *bouillante*. Certains dosages exigent jusqu'à 500 cc. de liquide bouillant pour éliminer *complètement* quelques centigrammes d'oxalate de magnésie.

M. Derrien entretient la Section des méthodes chimiques et microscopiques de recherches de l'ovalbumine dans l'urine, chez certains simulateurs militaires; il précise les détails de cette technique intéressante et minutieuse, résultat d'une longue pratique de ces analyses.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 56. — Du dosage du calcium et du magnésium dans différents milieux salins; par M. E. CANALS.

(6.9.1918)

M. le professeur G. Bertrand à la suite des travaux de son élève Mlle Robert, sur le rôle physiologique du calcium chez les végétaux, me proposait d'étudier d'une façon analogue le rôle du magnésium; il me signalait en outre l'intérêt que pourrait présenter l'examen du facteur de chaux de Lœw : $\frac{CaO}{MgO}$.

Avant de commencer toute recherche d'ordre physiologique il convenait de savoir si les moyens d'investigation utilisés pouvaient me fournir des résultats d'une certitude parfaite. Or, les principaux moyens d'étude sont, pour un tel sujet, d'ordre chimique et en particulier reposent sur le dosage du calcium et du magnésium soit isolés, soit mélangés. Les moyens de dosage de ces métaux indiqués par les différents ouvrages sont, pour la plupart, trop peu

explicites pour les utiliser et les auteurs qui se sont occupés de ces corps au point de vue analytique donnent des conseils soit incomplets, soit erronés. Il suffit pour s'en convaincre de lire les publications de ces dernières années de von Heide (1), Murmann (2) et plus récemment encore celles de M. Astruc (3), mon maître. Sur les conseils de ce dernier j'ai repris entièrement cette question d'analyse. Je diviserai mon mémoire en trois parties :

1° *a*) Degré de précision des différentes méthodes de dosage du calcium;

b) Degré de précision des différentes méthodes de dosage du magnésium.

2° Dosage du calcium en présence du magnésium et réciproquement.

3° Dosage du calcium et du magnésium en présence de différents sels.

J'examinerai au fur et à mesure de l'étude des différentes méthodes d'analyse, les principaux travaux effectués qui se rapporteront au point traité.

I. — *a*) Degré de précision des différentes méthodes de dosage du calcium.

Tous les dosages qui vont suivre ont été effectués sur un carbonate de calcium, chimiquement pur, que j'ai préparé en partant d'un chlorure de calcium et un carbonate d'ammonium purs recristallisés. Le carbonate de calcium lavé a été séché d'abord, dans le vide, puis à l'étuve réglée à 50°, jusqu'à poids constant. $0^{gr},100$ de ce carbonate chauffés pendant 15 minutes au rouge vif dans un moufle a perdu $0^{gr},044$. Reportés pendant 10 minutes à la même température il n'a subi aucune perte supplémentaire.

1° *Dosage à l'état de SO^4Ca.*

$0^{gr},100$ de CO^3Ca mis dans un verre de bohême, sont additionnés de 15 cc. d'eau, puis dissous par la quantité strictement nécessaire de la dissolution de HCl commercial. On ajoute 30 cc. d'*alcool à 90°*, c'est-à-dire deux fois le volume de la dissolution du sel de

(1) R. von der Heide, *Bull. Soc. chim.* (4), 1916, t. 20, p. 447.

(2) E. Murmann, *Mon. f. Ch.*, 1911, t. 32, p. 105.

(3) A. Astruc, Étude sur l'essai de la magnésie calcinée. (*Journ de Ph. et de Ch.*, 1917, 7e série, t. 16).

calcium. On mélange par agitation et on fait tomber goutte à goutte *1 cc. de SO^4H^2 à 1/2*. On laisse déposer *6 heures*. Le précipité est alors lavé avec de l'alcool contenant 1/3 d'eau et séché à 100-110°. On incinère le filtre séparément et traite les cendres obtenues par quelques gouttes de SO^4H^2 que l'on fait ensuite évaporer complètement. On ajoute le précipité et on calcine *au rouge pendant cinq minutes*. On pèse.

J'ai ainsi trouvé comme moyenne de nombreux dosages 0gr,137 de SO^4Ca. Théoriquement 0gr,100 de Co^3Ca correspondait à 0gr137 de SO^4Ca. La méthode est donc d'une absolue précision. Mais on ne saurait trop insister sur les indications que j'ai soulignées ci-dessus : le degré alcoolique de l'alcool employé, la quantité d'acide sulfurique, la durée de la précipitation, la température et la durée de la calcination du précipité méritent d'être rigoureusement observés. Du reste on va s'en rendre compte.

Etudions tout d'abord l'influence du degré alcoolique. On sait que SO^4Ca est assez soluble dans l'eau, d'où l'emploi d'alcool pour obtenir une précipitation complète. Quelques auteurs, H. Rose (1), R. D. Silva (2), indiquent seulement d'employer l'alcool sans autre précision, il en est cependant qui fixent un degré alcoolique : 93° pour Barral (3), 90° pour Frésénius (4). Toutes les autres conditions d'expérience étant identiques et faisant seulement varier le degré alcoolique, j'ai obtenu les résultats qui suivent :

	Trouvé en SO^4Ca.	Théorie en SO^4Ca.
	gr	gr
Avec alcool à 95°	0,137	0,137
— 90°	0,137	»
— 80°	0,137	»
— 70°	0,134	»
— 60°	0,129	»

Donc en utilisant les proportions que j'ai indiquées, l'alcool à 80° suffirait pour obtenir un excellent résultat. J'ai pourtant désigné dans l'énoncé du dosage l'alcool à 90° : c'est celui que l'on trouve le plus couramment dans les laboratoires.

La proportion de SO^4H^2 doit être également assez précisée car

(1) H. Rose, *Traité complet de chimie analytique*, t. 2.
(2) R. D. Silva, *Traité d'analyse quantitative*.
(3) Barral, *Précis d'analyse chimique quantitative*.
(4) Frésénius, *Traité danalyse chimique quantitative*.

un trop grand excès apporterait une légère modification au résultat. C'est ainsi qu'en effectuant le dosage avec :

	Trouvé en SO^4Ca.
	gr
1 cc. de SO^4H^2 à 1/2 on obtient.....	0,137
2 — —	0,136
5 — —	0,136
10 — —	0,135

Comme on voit, une proportion dix fois plus grande de SO^4H^2 n'apporte qu'une très faible diminution de précipité, mais suffisante pour que l'on en tienne compte. Même la durée de la précipitation qui a son importance et pourtant certains auteurs se contentent d'écrire « abandonner au repos pendant *quelques* heures ». Frésénius, R. D. Silva indiquent 12 heures. Voici mes résultats :

	Trouvé en SO^4Ca.
	gr
Au bout de 1 heure de repos on obtient.....	0,134
— 2 — —	0,135
— 4 — —	0,136
— 6 — —	0,137
— 12 — —	0,137
— 24 — —	0,137

Il semble donc que *six heures* suffisent pour obtenir, dans les conditions énoncées, une précipitation complète du calcium à l'état de SO^4Ca.

Enfin jusqu'à la température et la durée de la calcination du précipité qui sont à préciser. C'est ainsi que :

$0^{gr},137$ de SO^4Ca au moufle porté au :	gr
rouge sombre pendant 5 minutes laissent....	0,137
rouge sombre pendant 10 minutes laissent....	0,137
rouge vif pendant 3 minutes laissent.....	0,137
rouge blanc pendant 7 minutes laissent.....	0,130

Ces résultats confirment bien d'ailleurs ce qu'avaient dit à ce sujet Mitscherlich et Boussingault.

Le premier écrit que « SO^4Ca fond au rouge blanc et éprouve une perte de poids sensible par suite d'un dégagement d'acide sulfurique », le deuxième annonce que « tout l'acide part quand on maintient longtemps le sel au rouge blanc ». Frésénius indique que SO^4Ca est inaltérable au rouge sombre, on peut ajouter au rouge même vif, à la condition de ne pas dépasser trois minutes de

chauffe. R. D. Silva a donc eu tort d'écrire que SO^4Ca est indécomposable par la chaleur. Il semble qu'en adoptant le rouge pendant cinq minutes comme température et durée de la calcination du précipité on pourra éviter une erreur possible.

2° *Dosage à l'état de CO^3Ca.*

Je ne m'occuperai de cette méthode de dosage du calcium que pour montrer le peu de sûreté de ses résultats. $0^{gr},100$ de CO^3Ca additionnés de 20 cc. d'eau distillée sont dissous dans la quantité strictement nécessaire de HCl. On ajoute 10 cc. ammoniaque et 5 cc. de $CO^3(NH^4)^2$ à 1/10. On laisse déposer 12 heures à une température de 30° environ. Le précipité est lavé avec de l'eau ammoniacale, séché et calciné à basse température, en ayant soin de brûler le filtre séparément et de carbonater ses cendres. Dans ce dosage, le point délicat réside dans la calcination du précipité; les quelques chiffres qui vont suivre le démontrent surabondamment.

Chauffant le précipité de CO^3Ca obtenu, sur un Bunsen permettant de ne pas dépasser le rouge sombre, j'ai obtenu avec trois précipités préparés identiquement :

	Trouvé en CO^3Ca.	Théorie en CO^3Ca.
	gr	gr
I	0,090	0,100
II	0,086	»
III	0,085	»

Une deuxième série d'expériences avec des précipités toujours obtenus identiquement, mais chauffés à moufle ouvert sans dépasser le rouge sombre, a donné comme moyenne :

$0^{gr},089$ CO^3Ca

Enfin, opérant sur une nouvelle série de précipités de CO^3Ca, avec un Bunsen à faible flamme, tenu à la main pour le promener sous la capsule j'ai obtenu les résultats suivants en ne chauffant que pendant *une minute* au rouge *très sombre*.

	Trouvé en CO^3Ca.	Théorie en CO^3Ca.
	gr	gr
I	0,096	0,100
II	0,097	»
III	0,096	»

Tous ces résultats sont d'ailleurs confirmés par l'expérience suivante. Prélevant $0^{gr},100$ du carbonate de calcium chimiquement

pur préparé par moi-même pour l'étude de ces dosages et les portant à des températures différentes, on a :

Moyen de chauffage.	Durée.	Température.	Perte.
			gr
Bunsen à la main.....	1 minute	sans apparition de rouge	0,000
—	—	rouge très sombre	0,002
—	—	rouge	0,003
Moufle.....	—	rouge vif	0,005
Chalumeau.....	—	rouge très vif	0,037
—	5 minutes	rouge blanc	0,044

Ce moyen de dosage ne paraît pas être ni d'un emploi facile, ni d'une sûreté suffisante pour l'obtention de bons résultats.

3° *Dosage à l'état de CaO.*

Ce dosage n'est en somme qu'une heureuse modification de la méthode précédente. On précipite donc le calcium à l'état de CO^3Ca et on calcine très fortement le précipité. Sans insister davantage j'ajouterai seulement que cinq minutes de calcination au rouge blanc sont suffisantes pour transformer tout mon CO^3Ca en CaO. Les résultats sont toujours excellents.

4° *Dosage à l'état d'oxalate de calcium et pesé en CO^3Ca.*

On sait que ce dosage peut s'effectuer de deux façons :

1° En milieu acétique;

2° En milieu ammoniacal.

Je ne m'occuperai que du deuxième procédé, le dosage en milieu acétique ayant été étudié par Blanchetière (1) à propos de ses recherches sur le titrage de la solution d'acide oxalique. En outre, mon maitre, M. le professeur Astruc (2), s'est servi de cette méthode d'investigation pour le dosage de la chaux dans la magnésie calcinée.

0gr100 de CO^3Ca pur, additionnés de 30 cc. d'eau distillée, sont dissous par HCl en quantité suffisante. On chauffe jusqu'à légère ébullition et on ajoute 5 cc. de solution à 1/10 d'acide oxalique. Puis sans interrompre l'ébullition on laisse tomber goutte à goutte de l'ammoniaque en léger excès (XX gouttes suffisent pour ces proportions); l'ébullition est maintenue jusqu'à cessation d'odeur d'ammoniaque. On laisse déposer et on filtre chaud. Le précipité recueilli est lavé à l'eau chaude (*deux à trois lavages sont suffi-*

(1) Blanchetière, Sur le titrage de la solution d'acide oxalique [*Bull. Soc. chim.* (4), t. 19, p. 8].

(2) A. Astruc, *Loc. cit.*

sants pour débarrasser l'oxalate de calcium de toute impureté). On sèche et on incinère le filtre séparé de son contenu, on recarbonate les cendres et on ajoute le précipité d'oxalate de calcium que l'on calcine à douce chaleur pour transformer en carbonate de calcium. Pour cela, on se sert d'un Bunsen à faible flamme, et le tenant à la main on le promène sous la capsule jusqu'à l'apparition du *rouge très sombre*. On maintient cette température de *cinq à sept minutes*. Tout l'oxalate est transformé en carbonate.

Les résultats fournis par ce procédé sont absolument exacts, contrairement à ce qu'en pensent certains auteurs. D'ailleurs Blanchetière (5) avait déjà trouvé qu'à basse température l'oxalate de calcium se transformait intégralement en carbonate, et bien avant lui, pour ne citer que deux auteurs, Frésénius (1) indiquait l'excellence des résultats fournis par ce procédé de calcination.

Voici mes chiffres :

	Trouvé en CO^3Ca.
	gr
I. Parti de 0gr,100 de CO^3Ca	0,100
II. — —	0,100
III. — —	0,100

Cette méthode ne me paraît pas présenter pour son exécution, la transformation en carbonate exceptée, une minutie opératoire, ou plus exactement, une observation stricte des proportions des matériaux utilisés, comme dans le dosage à l'état de SO^4Ca. Il semble qu'un assez grand excès d'acide oxalique, à la condition de le neutraliser ensuite par l'ammoniaque, n'apporte aucune influence. Si la neutralisation de l'acide oxalique par l'ammoniaque est incomplète, les résultats sont erronés. Ainsi en opérant avec :

	Trouvé en CO^3Ca, gr
0gr,098 de CO^3Ca et 10cc ac. oxalique à 1/20 + 50cc H^2O dist. + 20 gouttes NH^3	0,098
0gr,098 de CO^3Ca et 30cc ac. oxalique à 1/20 + 30cc H^2O dist. + 20 gouttes NH^3	0,097
0gr,098 de CO^3Ca et 50cc ac. oxalique à 1/20 + 10cc H^2O dist. + 20 gouttes NH^3	0,089

La proportion d'ammoniaque ne paraît pas avoir d'influence très

(1) Blanchetière, *Loc. cit.*
(2) Frésénius, *Loc. cit.*

nette. Avec une même solution de $CaCl^2$ dont 10 cc. donnent $0^{gr},099$ de CO^3Ca j'ai pu établir les chiffres suivants :

				Trouvé en CO^3Ca.
				gr
1°	10^{cc} de sol. $CaCl^2$ traités précédemment	+ 20 gttes NH^3..		0,100
2°	—	+ 30	— ..	0,099
3°	— —	+ 40	— ..	0.099
4°	—	+ 50	— ..	0,100
5°	—	+ 60	— ..	0,100
6°	—	+ 80	— ..	0,100
7°	— —	+ 100	— ..	0,099

La transformation de l'oxalate de calcium en carbonate est le temps délicat du dosage. On arrive à surmonter aisément cette petite difficulté en opérant comme l'a indiqué Frésénius (1). D'ailleurs si on craignait d'avoir dépassé le rouge très sombre il suffirait de recarbonater les cendres avec une petite quantité de carbonate d'ammonium.

On ne peut pas manquer de comparer le résultat obtenu avec cette méthode et celui du procédé de précipitation à l'état de Co^3Ca et pesé après légère calcination. Dans les deux moyens de dosage on a un précipité à chauffer au rouge très sombre, qui dans le premier cas, malgré que l'on maintienne cette température, n'altère pas le carbonate de calcium obtenu, et dans le deuxième, il suffit que l'on maintienne pendant une minute le rouge très sombre pour que le carbonate de calcium précipité perde $0^{gr},002$ de son poids. Aussi ai-je appliqué au même sel de calcium les deux sortes de dosage en calcinant les précipités de la même façon, à la même température et pendant le même temps. Mais, pourrait-on objecter, s'il existe une petite différence dans les résultats, elle peut ne pas provenir de la calcination mais plutôt de la non complète précipitation du carbonate de calcium lorsqu'on traite le sel de calcium dissous par le carbonate d'ammoniaque. C'est pour éviter cette critique que j'ai transformé ensuite mes carbonates en CaO. Voici d'ailleurs mes résultats :

	Trouvé en CO^3Ca.	Trouvé en CaO.
	gr	gr
Méthode à l'oxalate :		
I. Parti de $0^{gr},100$ de Co^3Ca	0,100	0,056
II. — —	0,100	0,056
Méthode au carbonate :		
III. Parti de $0^{gr},100$ de Co^3Ca....	0,097	0,055
IV. — —	0,097	0,056

(1) Frésénius, *Loc. cit.*

La différence provient donc de l'action de la chaleur sur le carbonate de calcium. Le carbonate issu de l'oxalate calciné serait-il plus stable que celui obtenu par précipitation? Ces résultats paraissent le prouver.

5° *Dosage à l'état d'oxalate et pesé en CaO.*

Opérer pour la précipitation comme précédemment mais calciner l'oxalate de calcium pendant dix minutes au rouge blanc. Les résultats sont excellents :

			Trouvé en CaO.	Théorie en CaO.
	gr		gr	gr
Parti de	0,105	de CO^3Ca.....	0,059	0,0588
—	0,098	—	0,054	0,0548
—	0,100	—	0,056	0,056
—	0,100	—	0,056	0,056

Conclusions.

1° La méthode de choix est donc celle qui précipite le calcium à l'état d'oxalate, la pesée se faisant *soit en CO^3Ca, soit en CaO.*

2° Le dosage à l'état de SO^4Ca est également très exact, à la condition de prendre les précautions indiquées plus haut.

3° Pour se servir du dosage à l'état de CO^3Ca on fera bien de pousser la calcination jusqu'à l'obtention de CaO.

(*A suivre.*)

N° 57. — Sur la dessiccation des substances végétales effectuée à différentes températures; par M. G. ANDRÉ.

(12.9.1918.)

Dans un travail récent concernant la méthode employée pour déterminer l'humidité et la matière sèche dans les produits végétaux, MM. Lebedianzev et Zalyguine (1) ont montré que, pendant la dessiccation à 100° de jeunes pousses de blé dans un courant d'air sec privé de gaz carbonique, la perte de poids de la matière se prolonge pendant un temps très long, et que l'abaissement de la température de la dessiccation à 80° ou 60°, la diminution de la pression, le remplacement de l'air par le gaz carbonique, la variation de la durée du passage du gaz à travers la substance à dessécher n'avaient pas d'influence sur l'allure du phénomène. Etant donnée l'incertitude qui règne sur l'état de dessiccation de la subs-

(1) *Bulletin mensuel des renseignements agricoles*, 1917, t. 8, p. 370.

tance, les auteurs proposent de ne considérer la méthode usuelle de détermination de l'humidité que comme une méthode conventionnelle.

Je rappellerai également que, d'après M. L. Maquenne (1), la dessiccation absolue des matières végétales ne peut être réalisée que dans un milieu dépourvu de vapeur d'eau, et que la constance de poids de ces matières après quelque temps de séjour à l'étuve dans l'air commun ne doit être, à aucune température, considérée comme un critérium de dessiccation parfaite.

J'ai entrepris, il y a déjà plusieurs années, une série d'expériences sur la dessiccation des matières végétales, portées à des températures croissantes, en vue de déterminer la nature et la quantité des différentes substances capables de s'éliminer pendant le chauffage. Ce sont les premiers résultats de cette étude, qui confirment d'ailleurs d'une façon générale les conclusions formulées par les auteurs russes précités, que je vais exposer, me proposant de revenir ultérieurement sur ce sujet.

I. — Lorsqu'un organe végétal de faible épaisseur, tel qu'une feuille, a été séché dans le vide sec à froid jusqu'à perte de poids à peu près constante, il renferme encore une dose notable d'eau susceptible de se dégager, mais avec une grande lenteur, quand on chauffe la matière à des températures croissantes. C'est ce que l'on peut constater aisément de la façon suivante. Des feuilles fraîches entières, exposées d'abord dans le vide sec, deviennent friables sans changement de couleur. On les pulvérise finement, puis on sèche de nouveau dans le vide la poudre ainsi obtenue afin de lui enlever les traces d'eau qu'elle aurait pu récupérer pendant l'opération de broyage.

J'ai effectué le chauffage à température constante en mettant un poids connu de cette poudre de feuilles dans une nacelle de porcelaine. Celle-ci est introduite dans un large tube de verre qui pénètre à frottement doux dans un tube de cuivre long de 50 centimètres couché dans une étuve à huile munie d'un régulateur de température. On fait circuler un courant d'air bien sec et privé de gaz carbonique, débité par aspiration au moyen d'une petite trompe à eau, à raison de trois litres environ par heure. Le bouchon qui ferme le tube de verre dans lequel se trouve la nacelle est percé de deux trous. Dans l'un d'eux passe le tube dans lequel circule l'air sec, dans l'autre on introduit un long thermomètre dont le réservoir est placé juste au-dessus de la nacelle : on con-

(1) *C. R.*, 1905, t. **141**, p. 609.

nait ainsi très exactement la température à laquelle est portée la matière, température que l'on maintient constante, à 1 degré près, pendant la durée de l'expérience.

La différence du poids de la nacelle, après et avant chauffage, donne la quantité d'eau perdue par la matière. Dans un certain nombre d'essais, on a pesé cette eau en la recueillant dans un appareil absorbant. Enfin, dans les cas où l'on voulait s'assurer de la présence de produits volatils pouvant se dégager de la matière pendant le chauffage, on a fait passer l'air, au sortir du tube, dans un tube de verre rempli d'oxyde de cuivre chauffé au rouge. L'eau est recueillie dans un tube à ponce sulfurique et le gaz carbonique formé dans des appareils absorbants identiques à ceux que l'on emploie dans l'analyse d'une substance organique. On peut ainsi se rendre compte de la présence ou de l'absence de produits carbonés volatils susceptibles de se dégager de la matière végétale concurremment avec la vapeur d'eau, produits carbonés qui se transformeront en gaz carbonique en passant sur l'oxyde de cuivre. On verra d'ailleurs que ce dégagement de produits carbonés est faible, même lorsque la matière végétale supporte une température de 120°.

II. — Des feuilles jeunes de lilas ont été prélevées le 11 avril 1912. Soumises à la dessiccation dans le vide sec, à la température ordinaire, elles ont perdu 75,71 0/0 de leur poids. Voici les pertes de poids subies par cette matière pulvérisée, chauffée à des températures successives de 100°, 110°, 120° dans un courant d'air sec, ainsi qu'il a été dit plus haut. Le poids de matière, séchée dans le vide et pulvérisée, était égal à 3gr,1435.

Chauffage à 100°.			Chauffage à 110°.			Chauffage à 120°.		
Durée de l'expérience.	Poids successifs.	Perte 0/0.	Durée de l'expérience.	Poids successifs.	Perte 0/0.	Durée de l'expérience.	Poids successifs.	Perte 0/0.
	gr			gr			gr	
4 heures	3,0678	2,41	8 heures	3,0225	3,86	6 heures	2,9703	5,51
9 —	3,0545	2,83	8 —	3,0106	4,24	8 —	2,9556	5,98
8 —	3,0476	3,05	9 —	3,0019	4,51	8 —	2,9473	6,25
4 —	3,0439	3,17	6 —	2,9959	4,70	8 —	2,9397	6,49
8 —	3,0407	3,28	8 —	2,9890	4,89	9 —	2,9322	6,73

A cette dernière température de 120°, la matière végétale avait

changé de couleur : d'abord d'un vert pâle, elle avait pris peu à peu une teinte légèrement brune.

On voit avec quelle lenteur l'eau, que l'on pouvait appeler *libre*, s'est dégagée de la matière végétale. Le départ de cette eau n'est accompagné, même à 120°, que par de faibles quantités de matières carbonées. En effet, un poids de matière séchée dans le vide, égal à 3gr,3637, a été successivement chauffé à 100°, 110°, 120°. Les gaz sortant du tube ont été dirigés sur de l'oxyde de cuivre porté au rouge, ainsi qu'il a été dit plus haut.

Température du chauffage de la nacelle.	Durée de l'expérience.	Poids successifs de la matière.	Eau recueillie.	CO^2 dégagé.	Carbone contenu dans CO^2.
		gr	gr	gr	gr
100e	3 heures	3,2871	0,0766	0,0140	0,0038
100	7 —	3,2728	0,0165	0,0039	0,0010
110	7 —	3,2484	0,0240	0,0093	0,0025
120	6 —	3,2076	0,0294	0,0151	0,0041

III. — Des feuilles provenant du même arbre ont été prélevées le 10 juin 1912. On les a séchées dans le vide sec jusqu'à perte de poids à peu près constante; elles ont ainsi perdu 70.41 0/0 de leur poids.

Voici les pertes de poids successives subies par un poids de matière, séchée dans le vide et pulvérisée, égal à 3gr,1516, chauffée successivement à 100° et 110° :

Chauffage à 100°.			Chauffage à 110°.		
Durée de l'expérience.	Poids successifs.	Perte 0/0.	Durée de l'expérience.	Poids successifs.	Perte 0/0.
	gr			gr	
6 heures	3,0449	3,39	6 heures	3,0217	4,13
9 —	3,0379	3,61	9 —	3,0049	4,66
»	»	»	6 —	2,9980	4,88

On retrouve donc des pertes semblables à celles qui ont été

constatées sur l'échantillon précédent. La perte en composés carbonés de cette dernière matière, chauffée ensuite à 120° en recueillant les produits volatils, a été très faible également :

Durée de l'expérience.	Poids successifs de la matière.	Eau recueillie.	CO^2 dégagé.	Carbone contenu dans CO^2.
	gr	gr	gr	gr
7 heures	2,9800	0,0175	0,0125	0,0034
6 —	2,9642	0,0129	0,0045	0,0012

IV. — Citons encore l'essai suivant effectué sur des feuilles prélevées le 10 septembre 1912. Le poids de matière séchée dans le vide et pulvérisée était égal à 3gr,1489 :

Température du chauffage de la nacelle.	Durée de l'expérience.	Poids successifs de la matière.	Eau recueillie.	CO^2 dégagé.	Carbone contenu dans CO^2.
		gr	gr	gr	gr
100°	6 heures	3,0607	0,0815	0,0028	0,0007
100	6 —	3,0537	0,0087	0,0010	0,0002
110	7 —	3,0391	0,0109	0,0025	0,0007
120	6 —	3,0226	0,0161	0,0049	0,0013
120	6 —	3,0147	0,0134	0,0065	0,0018

Ainsi, quel que soit l'âge de la feuille et quelle que soit sa composition, qui s'est évidemment modifiée au cours de son évolution, les doses de gaz carbonique dégagé et, par conséquent, les quantités de matière carbonée abandonnée ont été très faibles, même après chauffage prolongé à 120°. La feuille ne perd donc pas, à cette dernière température, d'eau de constitution et ses principes immédiats ne semblent pas subir d'altération, en tant, du moins, que cette altération se manifeste par un dégagement de gaz carbonique.

V. — J'ai cherché ensuite qu'elles étaient les quantités d'eau perdues par les feuilles à différentes températures en partant des feuilles *fraîches* elles-mêmes, chauffées immédiatement après leur récolte dans un courant d'air sec.

Voici les chiffres que m'ont fournis des feuilles de lilas prélevées le 9 mai 1917. Poids des feuilles fraîches employées = 5gr,2745 :

Température de la nacelle.	Durée de l'expérience.	Poids successifs des feuilles.	Perte 0/0.	Température de la nacelle.	Durée de l'expérience.	Poids successifs des feuilles.	Perte 0/0.
		gr				gr	
75°	15 heures	1,2347	76,60	100°	8 heures	1,1404	78,38
100	6 —	1,1821	77,59	110	7 —	1,1242	78,69
100	2 h. 1/2	1,1525	78,15	110	6 —	1,1250	78,68
100	6 h. 1/2	1,1456	78,29				

Il résulte de l'inspection de ces chiffres que, dès la température de 75°, les feuilles fraîches perdent, après 15 heures, la presque totalité de l'eau libre qu'elles renferment (76,6 0/0 de leur poids frais). Un chauffage inférieur à 100°, puis à 110°, n'élimine plus qu'avec une grande lenteur de faibles quantités d'eau.

Des feuilles de Seringa (*Philadelphus coronarius L.*), prélevées le 18 juin 1917, m'ont fourni les résultats suivants. Poids des feuilles fraîches = 6gr,9830 :

Température de la nacelle.	Durée de l'expérience.	Poids successifs des feuilles.	Perte 0/0.	Température de la nacelle.	Durée de l'expérience.	Poids successifs des feuilles.	Perte 0/0.
		gr				gr	
68°	10 heures	1,5413	77,93	100°	3 heures	1,2289	82,41
85	9 —	1,2613	81,66	110	7 —	1,2235	82,48
100	7 —	1,2428	82,21	110	9 —	1,2213	82,51

Ces feuilles ont donc perdu, bien avant que la température atteignit 100°, la presque totalité de l'eau qu'elles renfermaient.

VI. — La lenteur avec laquelle se produit cette perte d'eau s'accuse davantage quand on soumet des bourgeons à la dessiccation dans un courant d'air sec, ainsi qu'on peut le constater dans l'essai suivant exécuté sur des bourgeons d'érable (*Acer pseudoplatanus L.*) très jeunes, à peine entrouverts, prélevés le

28 mars 1918. Le poids de bourgeons frais était égal à 16gr,6742 :

Température de la nacelle.	Durée de l'expérience.	Poids successifs des bourgeons.	Perte 0/0.	Température de la nacelle.	Durée de l'expérience.	Poids successifs des bourgeons.	Perte 0/0.
		gr				gr	
45-50°	7 heures	15,3356	8,02	100°	8 heures	3,6392	78,18
—	7 —	12,9424	22,38	100	7 —	3,6274	78,25
—	7 —	11,9086	28,58	100	6 —	3,6174	78,31
—	7 —	9,2932	44,26	110	7 —	3,5969	78,43
—	9 —	7,2566	56,48	110	7 —	3,5765	78,56
—	7 —	5,3144	68,12	110	8 —	3,5702	78,59
—	9 —	4,2402	74,57	120	8 —	3,5504	78,71
—	7 —	3,9324	76,41	120	7 —	3,5374	78,79
—	7 —	3,8384	76,98	120	8 —	3,5246	78,87
—	8 —	3,7860	77,29	120	8 —	3,5204	78,89
—	9 —	3,7712	77,38	130	7 —	3,5059	78,98
75-80	7 —	3,7168	77,71	130	7 —	3,4992	79,02
—	8 —	3,7083	77,77	130	8 —	3,4861	79,10
100°	7 —	3,6727	77,98	130	7 —	3,4802	79,13

Après 84 heures de chauffage à 45-50°, température encore compatible à la rigueur avec les phénomènes de la vie, les bourgeons avaient perdu 77,38 0/0 de leur poids. Après un chauffage de 15 heures à 75-80°, cette perte d'eau a peu augmenté. Elle ne s'est accrue que de 1 0/0 environ après un chauffage de 81 heures à des températures successivement croissantes de 100°, 110°, 120°. Entre 120° et 130° la perte d'eau a été faible, mais la matière prend alors une teinte brune.

En résumé, la perte d'eau qui accompagne la dessiccation des feuilles, ou celles des bourgeons, jusqu'à une température de 120°, se produit avec une grande lenteur dans un courant d'air sec. J'ajouterai que cette perte est sensiblement du même ordre de grandeur dans les mêmes intervalles de temps lorsqu'au courant d'air sec on substitue un courant d'hydrogène sec. On constate également que la perte en matière carbonée qui se produit concurremment est très faible pendant le chauffage ; il s'agit donc bien d'eau *libre*.

On pourra pratiquer la dessiccation d'un organe végétal, sans l'altérer de façon sensible, en utilisant une température de 120°, à la condition d'opérer dans un courant d'air sec longtemps prolongé.

Mais le chiffre que l'on obtiendra ne devra être regardé, ainsi qu'il a été dit plus haut, que comme un chiffre approximatif.

Il va sans dire que, dans toutes ces expériences, la nacelle de porcelaine ou de métal contenant la matière végétale était toujours introduite pour les pesées dans un tube bouché, maintenu jusqu'à refroidissement complet dans un dessiccateur.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Anomalie d'élasticité des aciers au carbone corrélative de la transformation réversible de la cémentite; **P. CHEVENARD** (*C. R.*, t. **166**, p. 73; 1.1918). — Dans les aciers au C, il existe une anomalie d'élasticité corrélative de la transf. magnétique et de l'anomalie de dilatation de la cémentite. Elle est vérifiée par l'étude de la variation thermique du module de torsion d'aciers très purs; elle est proport. à la teneur en C. La forme de la cémentite stable à chaud est plus dense et plus rigide que la forme stable à froid. R. FABRE.

Sur une relation entre les propriétés réfractives et la constitution chimique des corps gras; **C. CHÉNEVEAU** (*C. R.*, t. **165**, p. 1060; 12.1917). — Un corps gras liquide peut être considéré physiquement comme une sol. de glycérides sat. dans des glycérides non sat. L'application de la loi des sol., si l'on connaît n, permet de déduire la proport. des glycérides solides et liquides. Il existe, de même, entre l'indice d'I (corresp. aux glycérides non sat.) et n d'un corps gras, une relation linéaire caractéristique de celui-ci. R. FABRE.

Equilibres monovariants dans le système ternaire, eau, sulfate de soude, sulfate d'ammoniaque; **C. MATIGNON** et **F. MEYER** (*C. R.*, t. **165**, p. 787; 12.1917). — Les phases solides susceptibles d'exister dans un tel système sont : glace, SO^4Na^2 anh. et crist., $SO^4(NH^4)^2$ et $SO^4Na.NH^4, 2H^2O$. Etude des courbes de sol., en prés. de SO^4Na^2 et $SO^4(NH^4)^2$ dans des proport. telles qu'on ait les phases solides suivantes : 1° SO^4Na^2-$SO^4(NH^4)^2$; 2° $SO^4(NH^4)^2$-sel double; 3° sel double-SO^4Na^2; 4° sel double-

$SO^4Na^2.10H^2O$. Si l'équilibre étudié appartient bien au système monovariant à phases solides, SO^4Na^2, $SO^4(NH^4)^2$, tous les corps étrangers à l'équilibre, sel double, SO^4Na^2 hydraté, doivent disparaître pour se transformer à l'état solide, dans les 2 seules phases stables. C'est ce que démontre l'expérience. Les courbes des points d'éb. des sol. sat. de $SO^4(NH^4)^2$ en prés. de quantités variables de SO^4Na^2, et de SO^4Na^2 en prés. de quantités variables de $SO^4(NH^4)^2$, correspondent aussi à des équilibres monovariants.

R. FABRE.

La fabrication des briques de silice; H. LE CHATELIER et **B. BOGITCH** (*C. R.*, t. **165**, p. 742; **11**.1917). — La meilleure formule pour la prép. des briques de SiO^2, comporte 25 0/0 de quartz impalpable (grains de 1/100 mm.) et 75 0/0 de quartz grossier (grains $<$ 5 mm.). Les briquettes plus riches en impalpable présentent des amorces de fente. CaO comme agglomérant, à la dose de 2 0/0, donne de meilleurs résultats que des argiles très fusibles, ferrugineuses et alcalines ces conclusions se déduisent de l'examen du gonflement linéaire, de D., et de la résistance à froid et à 1600°. R. FABRE.

La fabrication des briques de silice; M. PHILIPPON (*C. R.*, t. **165**, p. 1002; 12.1917). — Les briques sont constituées de quartz divers, dont 30 0/0 sont en poudre impalpable et 70 0/0 en grains de 1 à 8 mm. La matière à mouler est malaxée avec un lait de chaux, 10 minutes, séchées à 100° et cuites à 1300°. Les briques obtenues ont les caractères suivants : Résistance : 200 kg. p. cm^2, d'autant plus grande que les quartz sont plus fins, que la quantité d'H^2O ajoutée à la pâte est plus élevée, et que la quantité de CaO est voisine de 2 0/0. Gonflement : 1,6 0/0, d'autant plus grand que les grains sont plus gros. D. absolue $<$ 2,4. F = 1780° env. Elles supportent env. 300 coulées au four Martin. R. FABRE.

Sur la teneur en azote de houilles oxydées; P. MAHLER (*C. R.*, t. **165**, p. 634; **11**.1917). — L'action de l'air sur la houille a pour effet d'oxyder et de désbydrogéner la matière organique, avec form. de mat. ulmiques. Cette déc. fait perdre une quantité notable de N, comme le montre l'examen de houilles plus ou moins oxydées de Decazeville et de Commentry. R. FABRE.

Sur le mode de décomposition pyrogénée du méthanol à haute température; Mlle E. PEYTRAL (*C. R.*, t. **165**, p. 703;

11.1917). — La déc. pyrogénée de CH^3OH, à T élevée et dans un temps très court, donne par réactions simultanées :

$$(1)\ CH^3OH = HCHO + H^2 \quad \text{et} \quad (2)\ CH^3OH = CO + 2H^2$$

ou, par réactions successives :

$$(1)\ CH^3OH = HCHO + H^2 \quad \text{et} \quad (3)\ HCHO = CO + H^2$$

Dans le 1er cas, le rapport des masses de CO et de HCHO est indépendant de la durée de la réaction; dans le 2e, il lui est prop. Si on fait passer, pendant un temps dét., un ct rapide de vapeurs de CH^3OH dans un tube de Pt étroit, chauffé à 1150°, on constate ainsi que c'est le 2e système de réactions qui a lieu. Dans cette déc. rapide, la mol. d'alc. se déforme le moins possible en donnant encore un comp. ternaire, HCHO et H^2. R. FABRE.

Sur la distillation de la cellulose et de l'amidon dans le vide; A. PICTET et J. SARASIN (*C. R.*, t. **166**, p. 38; 1.1918). — Si l'on distille sous 12-15 mm. de la cellulose ou de l'amidon, on recueille, entre 200-300°, un produit crist. anh., F. = 179°,5 (acétone bte ou un peu H^2O chaude), $C^6H^{10}O^5$, sol. H^2O, C^2H^6O, $C^2H^4O^2$, acétone, saveur amère et sucrée, $\alpha_D = -67°,25$. Son dérivé triacétylé, F. 110° et tribenzoylé, F. 199°,5. Ce produit est semblable à la lévoglucosane de Tanret (*Bull.* (3), t. **11**, p. 949) provenant du dédoublt de certains glucosides (salicine, coniférine, etc...). C'est le produit primordial de la déc. pyrogéuée des hydrates de carbone. R. FABRE.

Sur l'emploi des métaux ammoniums en chimie organique, (Deuxième partie); **E. CHABLAY** (*Ann. de Chim.*, t. **8**, p. 145-220; 9 et 10.1917). — Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 557, 558, 822, 966; et t. **13**, p. 613 et 762. R. FABRE.

Séparation des amines secondaires provenant de l'hydrogénation catalytique de l'aniline; G. FOUQUE (*C. R.*, t. **165**, p. 1062; 12.1917). — L'hydrogénation catalytique de l'aniline (voir *Bull.* (3), t. **31**, p. 281) fournit en même temps que de la cyclohexylamine, de la dicyclohexylamine, de la cyclohexylaniline, de la diphénylamine et quelques produits accessoires. La séparation des 3 amines secondaires est basée sur les faits suivants : 1° l'hydrate de dicyclohexylamine fournit un carbonate solide, sol. H^2O et 3 sulfates sol., non hydrolysables; 2° la cyclohexylaniline ne donne pas de carbonate et fournit des sulfates, sol.

SO^4H^2 dil., hydrolysables; 3° l'aniline ne donne pas de carbonate. La diphénylamine, résidu des traitements par CO^2 et SO^4H^2 dil., est purifiée par dist. et crist. dans éther. R. FABRE.

Nouvelle méthode de préparation des nitriles aromatiques par catalyse; A. MAILHE (*C. R.*, t. **166**, p. 36; 1.1918). — NH^3 gazeux, réagissant sur les éthers-sels, au contact de ThO^2, à 450-470°, fournit, avec un bon rend^t, les nitriles corresp. La réaction est générale, et a été appliquée avec succès aux benzoates de CH^3 et de C^2H^5, aux éthers toluiques et phénylacétique.

R. FABRE.

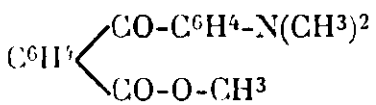
Nouvelle méthode de déshydratation des oximes par catalyse; A. MAILHE et **F. de GODON** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 367-370; 12.1917). — Les aldoximes dirigées sur Al^2O^3 ou ThO^2, à 340-370°, conduisent aux nitriles correspondants. L'isovaléraldoxime donne ainsi l'isoamylnitrile. Les cétoximes, traitées de même, fournissent un nitrile moins riche en C. L'isobutyronoxime est déshydratée en isobutanenitrile, d'après la formule :

$$(CH^3)^2{=}CH{-}\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}{-}CH{=}(CH^3)^2 = CH^3{-}CH{=}CH^2 + H^2O$$

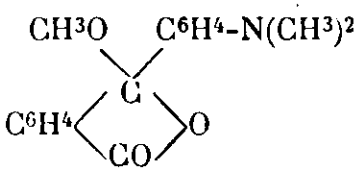
$$+ (CH^3)^2{=}CH{-}CN.$$ Bon rendement.

R. FABRE.

Sur certains dérivés des acides p-dialcoylamino-o-benzoylbenzoïques; J. PÉRARD (*Ann. de Chim.*, t. **7**, p. 340-414; 5 et 7.1917; t. **8**, p. 22-70, 7 et 8.1917). — Les ac. p-dialcoylamino-*o*-benzoyl-benzoïques possèdent, comme l'ac. *o*-benzoyl-benzoïque, 2 formes tautomères, cétonique et oxylactonique, caractérisées par des éthers méthyliques différents (I) et (II). (I) est obtenu par



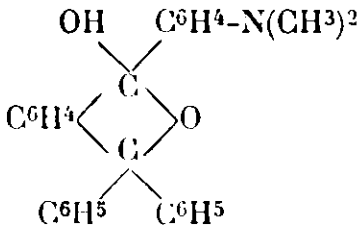
(I).



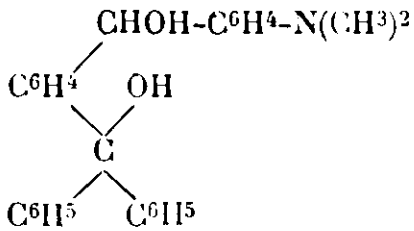
(II).

éthérification directe, F. 118°. (II) est prép. en traitant l'ac. correspondant par $SOCl^2$ en sol. CS^2, et en ajoutant CH^3OH. On ppte par CO^3Na^2, F. 116°. Moins sol. éther que (I). Par action de C^6H^5MgBr, ils donnent le même carbinol, le *p-diméthylaminophényl-α-oxy-α-diphényl-α'.α'-benzo-β.β'-dihydro-α.α'-furfurane* (I),

R' 60 0/0, crist. légèrement jaunes, F. 194°, sol. $C^2H^4O^2$, C^6H^6, pyridine, insol. ligroïne. Sels rouge vif avec ac. minéraux. *sulfate*, fines aig. rouges, F. 140-150° de formule $(C^{28}H^{24}NO^2)SO^3H$; *chlorhydrate*, F. 140-150° (déc.); *chloroplatinate* $(C^{28}H^{25}O^2N)^2$ $PtCl^6H^2$; *oxime*, paillettes blanches, F. 179° (déc.). *Ether méthylique* (élhérification directe, en présence HCl) F. 158°, sol. C^6H^6, CH^3OH, insol. ligroïne. *Ether éthylique*, F. 175°. Par réduction par $NaHg^x$, on obtient le *o(p-diméthylamino)oxybenzyl-triphényl-carbinol* (II). (R' théorique), crist. transparents, F. 175°, sol. $C^2H^4O^2$ et solv. organiques; oxydé par le chloranile, ce carbinol donne le *p-diméthylaminophényl-α-oxy-α-diphényl-α'.α'-benzo β.β'-dihydro-α.α'-furfurane*, prismes, F. 194°; déshydraté par SO^4H^2 de conc.

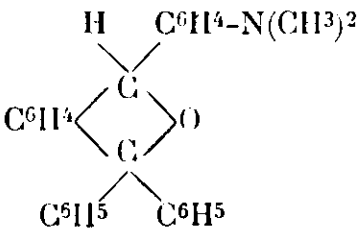


(I).

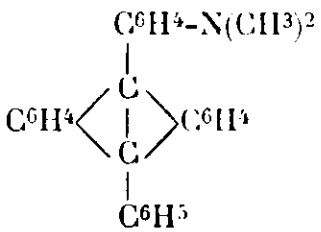


(II).

variable, il perd 1 ou 2 H^2O, en donnant le *p-diméthylaminophényl-α-diphényl-α.α'-benzo-β.β'-dihydro-α.α'-furfurane* (I) (R' 90 0/0), crist. blancs, F. 130°, sol. éther, alc., C^6H^6, ou le *p-diméthylamino-phényl-9-phényl-10-anthracène* (II) (R' 60 0/0), crist. verts, F. 298°, sol. CS^2, C^6H^6, $C^2H^4O^2$ insol. éther, ligroïne; hydrogéné par $NaHg^x$ en dér. *dihydro-9.10-anthracénique*, R' théorique, aig. blanches, F. 184°, sol. C^6H^6, insol. ligroïne. Par condensation



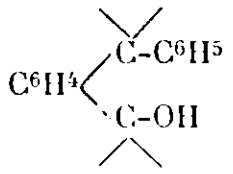
(I).



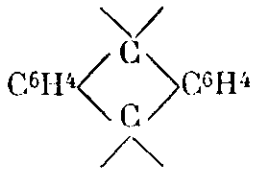
(II).

avec les dialcoylanilines, il donne, avec perte d'H^2O, l'*o(p-diméthylamino)oxybenzyldiphényl-(p-diméthylamino)benzylbenzène*, prismes incol., F. 122°, sol. C^6H^6, éther, $C^2H^4O^2$, SO^4H^2 (color. jaune); moins sol. alc., ligroïne, et l'*o(p-diméthylamino)oxybenzyl-diphényl(p-diéthylamino)benzylbenzène*, crist. microsc., F. 128°, sol. C^6H^6, moins sol. alc. Le *p*-diméthylaminophényl-α-oxy-α-diphényl-α'.α'-benzo-β.β'-dihydro-α.α'-furfurane fournit de même des produits de condensation avec les dialcoylanilines, en liq. acétique. Avec la diméthylaniline, on obtient le *bis-p-dimé-*

thylaminophényl-α.α-diphényl-α'.α'-benzo-β.β'-dihydro-α.α'-furfurane, R^t 80 0/0, crist. prism. F. 160° ou aig. blanches F. 166°, sol. C^6H^6, acétone. Cette condensation se fait avec transposition moléculaire, le carbinol pouvant exister sous les formes benzodihydrofurfuranique et cétonique. Le *dér. diéthylé* correspondant se prép. de même, aig. blanches, F. 150°. Sol. C^6H^6, acétone. Ces comp., possédant le complexe (I), se transf. en dér. anthracé-



(I).

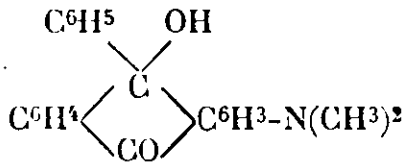


(II).

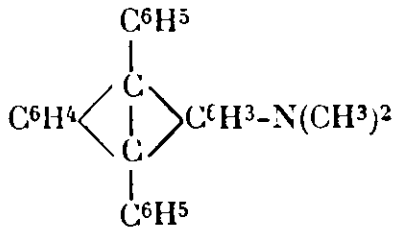
niques (II) par SO^4H^2 au B.-M., 30 minutes; les 2 noyaux benzéniques diméthylaminés sont donc fixés sur le même C. On obtient ainsi le *bis-p-diméthylaminophényl-9.9-phényl-10-oxy-10-dihydro-9.10-anthracène*. R^t 70 0/0. Prismes blancs. F. 228°. Insol. éther, ligroïne; sol. C^6H^6, CS^2. Identique au produit de l'action de C^6H^5MgBr sur la tétraméthyldiaminodiphénylanthrone, ce qui est une nouvelle preuve de la const. de ces dér. anthracéniques. Se condense avec les dialcoylanilines pour donner un *dér. méthylé*, R^t 60 0/0, aig. blanches, F. 264°, insol. éther, ligroïne, sol. C^6H^6, $C^2H^4O^2$, et un *dér. éthylé*, F. 260°. Son *éther méthylique* s'obtient par éthérification directe, en présence HCl; R^t 90 0/0. F. 175°. *Ether éthylique*, paillettes, F. 170°. Réduit par Zn et $C^2H^4O^2$, il donne le *bis-p-diméthylaminophényl-9.9-phényl-10-dihydro-9.10-anthracène* F. 283°. On obtient de même, par action de SO^4H^2, le *p-diéthylamino-p-diméthylaminodiphényl-9.9-oxy-10-phényl-10-dihydro-9.10-anthracène*. R^t 40 0/0. F. 220°. Sol. C^6H^6. Moins sol. éther, alc. — Dans la série diéthylaminée, les dér. obtenus ont des propr. analogues. Les corps nouveaux suivants ont été prép. : *p-diéthylaminophénol-α-oxy-α-diphényl-α'.α'-benzo-β.β'-dihydro α.α'-furfurane*, prismes, F. 160°, sol. C^6H^6, éther, insol. ligroïne, et ses dér. : *éther méthylique*, prismes, F. 138-139°, sol. C^6H^6, moins sol. alc., éther, insol. ligroïne; *éther éthylique*, longues aig. blanches, F. 118°; R^t théorique; *oxime*, prismes F. 170° (déc.). *o(p-paradiéthylamino)oxybenzyl-triphénylcarbinol*. Aig. longues. F. 140°. R^t théorique. *Bis-p-diéthyl-aminophényl-α.α-diphényl-α'.α'-benzo-β.β'-dihydro-α.α'-furfurane*. R^t 75 0/0. Aig. blanches F. 163°; sol. acétone, C^6H^6; insol. ligroïne; *p-diéthylamino-p-diméthylamino-diphényl-α.α-diphényl-α'.α'-benzo-β.β'-dihydro-α.α'-furfurane*, identique au produit de la condensation de $C^6H^5N(C^2H^5)^2$ et du

dér. correspondant de la série diméthylaminée; aig. blanches; F. 150°. *Bis-diéthylaminophényl-9.9-oxy-10-phényl-10-dihydro-9.10-anthracène*, R^t 65 0/0, aig. blanches, F. 225°. Sol. alc., éther; SO^4H^2 (jaune orangé); insol. ligroïne. *Bis-p-diméthylaminophényl-9.9-diéthyl-amino-diphényl-10.10-dihydro-9.10-anthracène.* R^t 60 0/0; aig. blanches, F. 258°. Sol. C^6H^6, $C^2H^4O^2$, SO^4H^2. *Bis-p-diéthyldiaminodiphényl-9.9-diméthylaminodiphényl-10.10-dihydro-9.10-anthracène*, F. 220°. — Le *p*-diméthylamino-*o*-benzylbenzoate de CH^3, par action de C^6H^5MgBr, fournit un mélange d'*o*(*p-diméthylamino*)*benzyltriphénylcarbinol* (comp. A) et d'*o*-(*p-diméthyl-amino*)*benzylbenzopinacone* (comp. B). *Comp. A.* Sol. éther et solv. org. F. 138-139°. SO^4H^2 le dissout en donnant un *éther sulfurique acide* $(C^{28}H^{16}ON)SO^3H$, R^t théorique, aig. blanches à F. pas net; *éther chlorhydrique*, aig. fines, rose pâle, F. 149°, insol. éther; *chloroplatinate*, aig. brun rouge, F. 180°. Par oxydation par le chloranile, donne un dér. identique à l'éther éthylique du *p*-diméthylaminophényl-α-oxy-α'-diphényl-α'.α'-benzo-β.β'-furfurane. L'*o-phényl-benzyl-bis-p-diméthylamino-triphénylméthane*, prod. de condens. du carbinol précédent avec $C^6H^5N(CH^3)^2$, est identique au produit de réduction du bis-*p*-diméthylaminophényl-α.α-diphényl-α'.α'-benzo-β.β'-dihydro-α.α'-furfurane, oxydé par le chloranile, il donne une mat. col. $(C^{16}H^{36}ON^2)^2C^6Cl^4O^2$, sol. alc. acétone; insol. C^6H^6, éther; sol. en bleu dans ac. dil., à propr. tinctoriales le rapprochant du vert malachite; par KOH alc. donne la *base du vert malachite-o-phénylbenzylé*, F. 189° sol. C^6H^6, alc. b^t; insol. ligroïne; la mat. col. est obtenue par HCl dil., paillettes dichroïques, F. 160-170° (déc.), sol. H^2O b^{te}, alc., acétone, peu sol. C^6H^6, éther *o-phénylbenzyl-p-diéthylamino-p-diméthylamino-triphénylméthane*, sol. C^6H^6, pyridine, éther, insol. ligroïne; oxydé par le chloranile donne une mat. col. bleue, F. 170° (déc.). *Comp. B.* aig. insol. éther, CH^3OH, sol. C^6H^6, $CHCl^3$, $C^2H^4O^2$, F. 210°; donnant par SO^4H^2, l'*o*-(*p-diméthylamino*)*benzylbenzophénone*, R^t 20 0/0, prismes, F. 69°, sol. éther, C^6H^6. *o*-(*p-diéthylamino*)*benzy-triphénylcarbinol* (C^6H^5MgBr + éther méthylique corr.) R^t 70 0/0, F. 114°; se condense avec les dialcoylanilines pour donner des dér. du triphénylméthane. C^6H^5MgBr réagit sur la diméthylaminoanthraquinone pour donner, avec un R^t de 30 0/0, le *diméthylamino-3-phényl-9 (ou 10) -ox-anthranol* (I) F. 270°; insol. alc., éther, ligroïne, sol. $C^2H^4O^2$, pyridine; *éther méthylique*, paillettes jaune pâle, peu sol. dans divers solvants, F. 183°; *éther éthylique*, F. 169°. Par condensation avec $C^6H^5N(CH^3)^2$, on obtient la *diméthylamino-3-diméthylamino-diphényl-9.9-*

anthrone, R[t] 80 0/0, petits prismes verts F. 205°. Par action d'un excès de dér. magnésien, on isole le *p-diméthylaminodiphényl-9.10-anthracène* (II), R[t] 15 0/0; aig. microsc. vertes, F. 264°, peu sol. alc., insol. éther, ligroïne, réduit par $NaHg^x$ en *diméthylamino-3-diphényl-9.10-dihydro-anthracène*, R[t] théorique, aig.



(I).



(II).

vertes, F. 24°. R. FABRE.

Synthèses au moyen de l'amidure de sodium (VI). Préparation des mono- et diméthylcamphres, de la diméthylcampholamide et de l'acide diméthylcampholique; A. HALLER et **Ed. BAUER** (*Ann. de Chim.*, t. **8**, p. 117-145; 9 et 10.1917). — Voir *Bull.* (4), t. **7**, p. 400 et t. **13**, p. 1019. R. FABRE.

Sur l'utilisation du marc de raison comme combustible; C. MATIGNON et **Mlle G. MARCHAL** (*C. R.*, t **165**, p. 718; 11.1917). — Desséché à 115°, il perd 48,65 0/0 d'eau, et le produit sec contient C = 48,21; H = 5,45; N = 2,40; cendres = 11,60. Son pouvoir calorifique est de 4698 cal. 1 tonne de marc à 25 0/0 H^2O, équivaut à 0[t],4 de charbon. R. FABRE.

Sur une nouvelle plante à acide cyanhydrique, l'Isopyrum fumarioïdes; M. MIRANDE (*C. R.*, t. **165**, p. 717; 11.1917). — La plante fraîche contient 0[gr],249 HCN p. 100 gr., quantité semblable à celle contenue dans le haricot de Java, et les fruits verts, 0[gr]115 p. 100 gr. La teneur en HCN est d'autant plus grande que la plante est plus jeune, comme d'ailleurs dans presque toutes les plantes cyanogènes. R. FABRE.

Essai de synthèse biochimique des diglucosides d'alcools. Diglucosides-β du glycol; Em. BOURQUELOT, M. BRIDEL et **A. AUBRY** (*C. R.*, t. **165**, p. 728; 11.1917 et *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 353-360; 12.1917). — Si les prop. respectives de glucose et de glycol sont telles que le nombre de mol. de sucre n'est pas > que celui de mol. d'alc., il ne se forme que du monoglucoside. S'il y a 2 fois plus de sucre que de glycol, par suite de

la présence, dans l'émulsine, à côté de la glucosidase β, d'hexobiases dont l'activité synthétisante croît avec la conc. de glucose, il se forme simultanément du diglucoside de glycol, du gentiobiose, du cellobiose, etc... C'est ce que l'on constate par l'exp. de synthèse biochimique, mais la pptation fractionnée par l'éther de la sol. alc. des produits formés n'a pas permis la sép. des glucosides et des hexobioses. R. FABRE.

Contribution à l'étude des ferments alcooliques; E. KAYSER (*C. R.*, t. **165**, p. 1020; 12.1917). — Etude de la fermentation de moûts par les levures de vin, de cidre et de poiré, avec et sans add. de $PO^4H^2NH^4$. Dans le 1er cas, on constate une diminution de $C^2H^4O^2$ et une augmentation des ac. homologues sup. à celui-ci. Les eaux-de-vie obtenues contiennent moins de comp. ald. et d'alc. sup., sous l'action des phosphates. R. FABRE.

Observations sur l'albumine urinaire et les pseudo-albumines; C. N. PELTRISOT (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 257-265 et p. 299-313; 11.1917). — Le réactif de Maurel et le formol-acétique ne sont pas des réactions spécifiques de l'ovalbumine; celle-ci est entièrement pptée par $C^2H^4O^2$ froid (2 cc. pour 10 cc. urine). L'alc. nitrique à 5 0/0 donne un ppté net. L'ovalbumine contient un ovo-mucoïde se comportant comme les pseudo-albumines. Les causes qui favorisent la pptation des albumines vraies (ac. forts, sels minéraux cés) sont en raison inverse de celles qui facilitent la pptation des pseudo-albumines (ac. faibles, dilution des sels). $C^2H^4O^2$ (2 cc. pour 10 cc. urine) empêche la pptation de l'albumine par la chaleur. Pour en effectuer la recherche, il est bon de neutraliser les urines alcalines en présence de méthylorange, en vue d'une acidification déterminée postérieure. R. FABRE.

Quelques considérations relatives à la schistosomiase urinaire en Egypte; J. KHOURI (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 370-377; 12.1917).

Un nouveau ferment des leucocytes du sang et du pus : la lipoïdase; N. FIESSINGER et **R. CLOGNE** (*C. R.*, t. 165, p. 732; 11.1917). — Ferment susceptible d'hydrolyser la lécithine en milieu faiblement alcalin. La choline provenant de cette hydrolyse est identifiée sous forme de crist. de Florence, d'iodhydrate d'iodure de choline. R. FABRE.

Sur la dégradation diastasique de l'inuline dans la racine de chicorée; **J. WOLFF** et **B. GESLIN** (*C. R.*, t. **165**, p. **651**; **11.1917**). — La dégradation de l'inuline dans la racine de chicorée aboutit au terme hexose en passant par des prod. intermédiaires non réducteurs nommés inulides, hydrolysés grâce à des diastases, semblant identiques à la sucrase de la levure, contenues dans le suc frais de cette racine. R. FABRE.

L'acidimétrie à la phtaléine en présence des sels ammoniacaux; **J. CAMO** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 33-44; 1.1918). — La phtaléine du phénol et NH^3 se comportent diversement lorsque les quantités de cet ac. et de cette base varient dans les sol. Le retard du virage augmente avec la quantité de NH^4Cl; NaCl avance le terme de neutralisation apparente. Les corrections de Ronchèse (*Bull.* (4), t. **6**, p. **1163**) sont exactes dans la détermination de l'acidité urinaire pour les conc. ordinaires. Ces mêmes remarques s'appliquent aux dosages alcalimétriques d'alcaloïdes. R. FABRE.

Dosage de l'acide phosphorique et du magnésium par alcalimétrie du phosphate ammoniaco-magnésien; **M. BAUZIL** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 321-326; 12.1917). — On ppte Mg ou PO^4H^3 à l'état de PO^4MgNH^4, qu'on lave à l'eau ammoniacale, puis à l'aic.; mis en suspension dans H^2O, il est traité par HCl *n*/10, en prés. d'hélianthine, jusqu'à dissolution et virage au rouge. 1 cc. HCl N/10 = $0^{gr},00355$ P^2O^5 et $0^{gr},002$ MgO. La prise d'essai doit contenir $0^{gr},10$ P^2O^5 ou MgO. Technique applicable aux urines. R. FABRE.

A propos d'une nouvelle méthode de dosage des sucres aldéhydiques; **J. BOUGAULT** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 313-314; 11.1917). — Romiju (*Zeitsch. fur analyt. Chemie*, t. **36**, 1897, p. 349) a indiqué un procédé de dosage des sucres aldéhydiques analogue à celui proposé par l'auteur (*Bull.* (4), t. **21**, p. 153). Il est basé sur l'action d'I en prés. de borax, mais le mode opératoire, très compliqué, donne des résultats ni précis, ni constants, l'erreur, suivant les sucres, variant de 3 à 12 0/0. R. FABRE.

Action de l'iode sur les alcalis. Nouvelle méthode du dosage des sucres aldéhydiques; **J. BOUGAULT** (*C. R.*, t. **164**, p. **949** et 1005; 6.1917 et *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. **33-45**; 7.1917). — Voir *Bull.* (4), t. **21**, p. 153.

A propos de la purification des huiles; A. ASTRUC et **J. CAMBE** (*Journ. de Ph. et do Ch.* (7), t. **16**, p. 241-243; 10.1917). — Modification du procédé de **Lesure** (voir *Bull.* (4), t. **21**, p. **296**). Le titrage de l'acidité de l'huile est plus net en présence d'alcool-éther, et l'on a moins à craindre les émulsions. R. FABRE.

Méthode nouvelle de séparation et de dosage des acides lactique, succinique et malique dans les vins; J. LABORDE (*C. R.*, t. **165**, p. 793; 12.1917). — Méthode basée sur la sép. des sels de Ca par l'alc. à 85°, plus ou moins acidifié par $C^2H^4O^2$. 50 cc. de vin non sucré sont neutralisés, puis déféqués à l'acétate d'Hg à 5 0/0. Après acidification par SO^4H^2 en quant. dét., on évapore au B.-M. pour chasser les ac. vol., on traite par le noir animal et l'alcool-éther. On sépare la crème de tartre par filtration, on distille le solvant, et on sature pour faire les sels de Ca. Leur sol. aq. conc. est traitée par 1 gtte $C^2H^4O^2$ et 90 cc. alc. à 95°. Les malate, citrate et succinate sont pptés. Le dosage de Ca dans le filtrat correspond à l'ac. lactique. Le ppté, redissous dans H^2O est traité par 1 cc. $C^2H^4O^2$ et 90 cc. alc. à 95°. Les malate et citrate sont pptés. Ca du filtrat correspond à ac. succinique. L'ac. malique est dosé par MnO^4K, et l'ac. citrique par le proc. Denigès. Dans les vins normaux, la proport. d'ac. succinique est de $0^{gr},70$ d'une façon constante, mais les quantités d'ac. lactique et malique sont très variables suivant l'origine et l'état de conservation.

R. FABRE.

Sur la constitution de l'acidité fixe des vins sains et des vins malades; J. LABORDE (*C. R.*, t. **165**, p. 1017; 12.1917). — La méthode précédemment indiquée (voir ci-dessus) permet la séparation des divers ac. fixes du vin et les résultats obtenus par l'auteur, dans l'étude de vins sains ou malades permettent d'établir les conclusions suivantes : l'ac. lactique tient une place importante dans l'acidité fixe (1/2 à 1/5); l'ac. malique et l'ac. tartrique varient avec l'origine du vin et l'influence des ferments filiformes qui attaquent le 1er de préférence; l'ac. succinique existe en proport. cte, ne dépendant que de la fermentation alc. et résistant aux actions microbiennes. R. FABRE.

Critiques apportées à la méthode de dosage « volumétrique rapide et clinique de l'albumine »; Ed. Justin-Mueller; V. BORRIEN (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 333-336; 12.1917). — Cette méthode, basée sur la pptation de l'albumine urinaire

par une sol. titrée de $K^4Fe^2C^6N^6$ acétique, en utilisant l'alun de Fe comme indicateur à la touche, ne présente pas, d'après l'auteur, toute la précision nécessaire. R. FABRE.

Sur deux méthodes de destruction des matières organiques dans l'urine; L. CORDIER (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 363-367; 12.1917). — Calcination en prés. de $(NO^3)^2Mg$ (1 gr. p. 10 cc. urine) ou de mélange NO^3K, CO^3K^2 et CO^3Na^2 à parties égales (2 gr. p. 10 cc. urine), R. FABRE.

Sur le dosage des sulfo-éthers de l'urine; L. CORDIER (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 360-363; 12.1917). — Les sulfo-éthers de l'urine, hydrolysés par 1/5 d'HCl, pendant 15 minutes, à l'éb., sont déterminés par différence entre les sulfates métalliques et la somme (sulfates + sulfo-conjugués). On obtient ainsi un résultat plus exact que par les proc. de Salkowski et de Desmoulières dans lesquels une partie des sulfo-éthers est retenue dans le ppté barytique formé en liq. alcaline. R. FABRE.

Méthode nouvelle de recherche et de dosage des pigments biliaires; A. FOUCHET (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 44-47; 1.1918). — Quand on ppte les mat. protéiques du sérum par CCl^3CO^2H, la bilirubine se trouve fixée au ppté qui se colore en vert, par transf. en biliverdine. $FeCl^3$ accélère la réaction. On verse dans une petite capsule de porcelaine 3/10 de cc. de sérum et 3/10 de cc. de réactif : CCl^3CO^2H = 5 gr., H^2O = 20 cc., $FeCl^3$ = 2 cc. On agite et on compare avec une sol. titrée de bilirubine traitée de même. R. FABRE.

Recherche du mercure dans une eschare provoquée; M. GEORGES et **R. FABRE** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 47-49; 1.1918). — Application d'une méthode générale de recherche toxicologique avec identification de Hg en HgI^2 dans un tube effilé pour sensibiliser la réaction. R. FABRE.

Sur l'essai de l'aspirine. Réponse à M. M. François; D. E. TSAKALATOS (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **16**, p. 336-339; 12.1917).

Analyses de deux masses résineuses ayant servi aux Incas de l'Amérique du Sud à embaumer leurs morts; L. REUTTER (*C. R.*, t. **162**, p. 689; 5.1916). — Les Incas employaient les baumes de Tolu ou du Pérou, du sel et des matières végétales riches en essence, outre des matières à tannin. M. SOMMELET.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 58. — Nouveau mode de passage de la série grasse à la série aromatique ; par M. T. KOMNINOS.

(8.10.1918)

Les cas les plus connus de passage des composés gras aux composés aromatiques sont les suivants :

1° Formation du benzène à partir de l'acétylène (Berthelot) :

$$3C^2H^2 = C^6H^6.$$

2° Formation du mésitylène à partir de l'acétone (Kane) :

$$3CH^3.CO.CH^3 = 3H^2O + C^6H^3(CH^3)^3$$

3° Formation d'acide diméthylisophtalique à partir de l'acide racémique et de l'aldéhyde acétique :

$$3CO^2H.CH(OH).CH(OH).CO^2H + CH^3CHO$$
$$= C^6H^2(CH^3)^2(CO^2H)^2 + 4CO^2 + 7H^2O$$

4° Formation d'éther phloroglucine-tricarbonique à partir de l'éther malonique sodé (Baeyer) :

$$C^2H^5CO^2.CHNa.CO^2C^2H^5 \rightarrow C^6(ONa)^3(CO^2C^2H^5)^3$$

5° Formation d'éther cyclohexadiène-dicarbonique par action du sodium sur l'éther succinique (Hermann) :

$$2(C^2H^5CO^2.CH^2.CH^2.CO^2C^2H^5) + 2Na = 2NaOC^2H^5 + C^6H^6(CO^2C^2H^5)^2$$

6° Formation de diméthylcyclohexanone à partir de l'éther éthylidène-diacétylacétique (Knœvenagel) :

$$C^2H^5CO^2.CH.CH(CH^3).CH(CO^2C^2H^5)^2 + 2H^2O \rightarrow C^6H^6O(CH^3)^2$$

7° Formation de dérivés de l'hexahydrobenzène par l'éther

dicarboxyglutarique disodé et le bromure de triméthylène (Perkin) :

$$(C^2H^5CO^2)^2.CNa.CH^2.CNa(CO^2C^2H^5)^2 + BrCH^2.CH^2.CH^2Br$$
$$= 2NaBr + C^6H^8(CO^2C^2H^5)^4$$

8° Synthèse d'un corps aromatique de formule $C^{14}H^{16}O^6$ par l'acide succinique et le tétracétyléthane sym. (Komninos, 1910) :

$$HO^2C.CH^2.CH^2.CO^2H + (CH^3CO)^2.CH^2.CH^2(COCH^3)^2$$
$$= 2H^2O + C^{14}H^{16}O^6$$

J'ai cru devoir rappeler ces faits, d'une part pour montrer l'importance du sujet, d'autre part pour indiquer le grand intérêt que j'y ai toujours porté. J'arrive maintenant à l'objet de mon travail.

Comme matière première devant servir à former le noyau benzénique, j'ai adopté le chlorure de malonyle ClOC.CH.COCl ; ce corps possédant déjà la moitié d'un noyau benzénique, il fallait seulement qu'il fût convenablement combiné avec l'autre moitié.

J'ai d'abord pensé à doubler la molécule par l'action d'un métal dans l'espoir d'obtenir une tétracétone $CH^2<\begin{smallmatrix}CO-CO\\CO-CO\end{smallmatrix}>CH^2$ dérivée de l'hexahydrobenzène. Tous mes efforts dans ce sens ont échoué : l'action de Ag ou de Na, à température ordinaire ou à une température supérieure, n'aboutit à aucun résultat satisfaisant.

J'ai essayé ensuite de combiner le chlorure de malonyle avec l'éther acétylacétique sodé, puis après une nouvelle introduction de Na, de fermer la chaîne par CH^2I^2 :

$$CH^2<\begin{smallmatrix}COCl\\COCl\end{smallmatrix} \rightarrow CH^2<\begin{smallmatrix}CO-CH(CO^2C^2H^5)(CO.CH^3)\\CO-CH(CO^2C^2H^5)(CO.CH^3)\end{smallmatrix}$$

$$\rightarrow CH^2<\begin{smallmatrix}CO-C(CO^2C^2H^5)(CO.CH^3)\\ >CH^2\\CO-C(CO^2C^2H^5)(CO.CH^3)\end{smallmatrix}$$

La première réaction s'est bien produite et je crois avoir préparé l'éther malonyldiacétylacétique, mais ce corps n'a pu être purifié de matières résineuses qui l'accompagnaient; d'autre part, la formule de constitution de l'éther acétylacétique et surtout de son dérivé sodé étant encore douteuses, j'ai abandonné cette synthèse.

J'ai essayé alors de condenser le chlorure de malonyle avec la

dichloracétone : $CH^2<^{COCl}_{COCl} + ^{ClCH^2}_{ClCH^2}>CO$ et d'obtenir ainsi la phloroglucine, mais la séparation du chlore n'a pu être obtenue ni par action de Na ni par celle de Ag.

J'ai pensé alors qu'il serait peut-être plus facile de provoquer l'élimination de HCl entre deux molécules en employant, au lieu de la dichloracétone, l'acétone elle-même :

$$CH^2<^{COCl}_{COCl} + ^{CH^3}_{CH^3}>CO = 2HCl + CH^2<^{CO-CH^2}_{CO-CH^2}>CO$$

L'obtention de phloroglucine dans ces conditions pourrait être considérée comme le plus simple et le plus évident passage synthétique des corps gras aux aromatiques.

En effet, par le simple mélange des deux corps, il se produit un échauffement, des vapeurs abondantes de HCl se dégagent et le liquide présente la réaction de la phloroglucine, c'est-à-dire qu'il rougit le bois de pin, réaction connue pour la recherche du bois dans le papier. Le mélange fut conservé sous cloche ; après 2 jours la cloche était pleine de vapeurs d'HCl, le liquide avait un aspect brun foncé, la réaction de la phloroglucine était très affaiblie et le troisième jour elle avait disparu presque entièrement. Evidemment le gaz chlorhydrique formé avait provoqué des réactions secondaires et une décomposition ou une résinification de la phloroglucine formée au début.

J'avais donc assuré déjà le fait de la formation de la phloroglucine, mais il me fallait trouver le moyen d'éviter l'action nuisible de HCl. D'autre part, j'ai eu le soupçon que le chlorure de malonyle que j'avais employé, quoique conservé dans un flacon scellé, devait être altéré à cause de sa longue conservation et de sa couleur marron vert. Ce soupçon fut justifié puisque le contenu d'un nouveau flacon de 100 gr. fournit, à la distillation, à peine le 1/3 d'un produit pur et incolore.

De nouveaux essais faits avec ce chlorure de malonyle pur et de l'acétone pure ne donnèrent pas de résultats essentiellement différents; seulement j'observai la formation d'une assez grande quantité d'un corps cristallisé qui, après avoir été lavé avec de l'acétone, de l'alcool absolu et de l'éther, se présentait sous forme de cristaux vermeils et brillants ne donnant pas la réaction de la phloroglucine. Je reviendrai tout à l'heure sur ces cristaux.

Le liquide, après filtration de ces cristaux, donnait la réaction de la phloroglucine, mais faible; en l'évaporant au bain-marie, il laissait un résidu brun foncé qui, par repos, se prenait en une

masse cristalline mélangée de produits résineux; de cette masse il était difficile d'isoler les cristaux, la solubilité de ceux-ci et des produits résineux dans les divers solvants étant presque la même; d'ailleurs ces solutions ne donnaient plus la réaction de la phloroglucine que très affaiblie.

Persuadé que l'acide chlorhydrique produit dans la réaction détruisait la phloroglucine formée, j'ai songé à opérer en présence de CO^3Ca (1) pour lier cet acide. Un essai rapide m'a montré que ce procédé est très approprié. Le dégagement de CO^2 commence de suite après le mélange des produits et la réaction de la phloroglucine persiste nette jusqu'à la fin du dégagement; les mêmes cristaux vermeils se forment de nouveau et le filtrat contient du $CaCl^2$ et de la phloroglucine.

Expérience principale. — J'ai pris des quantités équimoléculaires de $CH^2(COCl)^2$ (28 gr.) et de $CH^3.CO.CH^3$ (11gr,5) et j'ai immédiatement ajouté 20 gr. de petits morceaux de marbre. Un échauffement et un vif dégagement furent observés de suite et je dus refroidir pour éviter des pertes d'acétone; après apaisement de la réaction, je rajoutai encore quelques grammes d'acétone.

Le lendemain, le vase était plein de cristaux ayant le même aspect que ceux précédemment décrits. Le produit fut repris par l'acétone et filtré. Après avoir séparé et séché les morceaux de marbre, j'ai trouvé qu'ils avaient perdu seulement 5 gr. alors que théoriquement ils auraient dû perdre 10 gr. Les cristaux furent bien lavés à l'acétone, à l'alcool et à l'éther; leur poids était de 14 gr. environ.

Le *filtrat* a été alcalinisé par NaOH et évaporé à sec au B.-M. avec les liquides de lavage des cristaux. Le résidu a été bouilli quatre fois avec de l'alcool absolu; les liquides ont été évaporés à sec, le résidu repris par l'eau et filtré (de quelques matières résineuses). Le filtrat a été évaporé à sec. Enfin, pour éloigner $CaCl^2$ et NaOH, le résidu a été repris avec de l'éther. Le liquide éthéré, évaporé, a laissé 1 gr. environ d'une masse cristalline dont le point de fusion a été trouvé de 217° qui est celui de la phloroglucine. Il faut bien noter que dans toutes les évaporations

(1) D'autres alcalis, comme NH^3 ou NaOH, ne donnèrent pas de résultats satisfaisants parce qu'ils transforment immédiatement le chlorure de malonyle en malonates. Dans la littérature chimique dont je dispose, je n'ai pu trouver nulle part de méthode pour combiner le chlore des chlorures d'acides et l'H des cétones sous forme de HCl. L'idée de l'emploi de CO^3Ca m'a été suggérée par la préparation de la chloracétone par chloruration de l'acétone en présence de marbre.

filtrations, etc., sus-mentionnées, j'ai eu comme guide fidèle la réaction de la phloroglucine par le bois de pin ou par le papier d'un journal; il ne reste donc aucun doute que la synthèse a réussi. Il reste à présent à examiner les cristaux formés pendant la réaction.

Examen des cristaux. — Le point de fusion n'a pu être déterminé, même après plusieurs cristallisations dans l'acétone. A 95-100°, les cristaux commencent à se colorer, ils deviennent très foncés à 160° pendant qu'on observe un dégagement; le point de fusion n'est pas visible à cause de la décomposition et de la carbonisation qui surviennent.

Je crus d'abord que ces cristaux étaient $CH^3.CO.CH^2.CO.CH^2.CO.CH^2.CO.CH^3$, c'est-à-dire une tétracétone provenant de la combinaison de deux molécules d'acétone avec une mol. de chlorure de malonyle, mais je fus vite persuadé de l'inexactitude de cette hypothèse par l'examen des propriétés du corps.

Ce corps est insoluble dans l'éther et dans l'alcool, il peut être cristallisé dans l'acétone. Dans l'alcool absolu, et par un chauffage prolongé, il se dissout, mais la solution évaporée ne fournit qu'un corps liquide (probablement par suite d'une éthérification). En outre, ce qui est très important, le liquide qui résulte du chauffage prolongé des cristaux avec de l'eau fournit avec NO^3Ag un précipité de AgCl. Il est à noter qu'aucune des solutions ci-dessus ne donne la réaction de la phloroglucine.

D'après ces réactions, il parait probable que ce corps est un chlorure, $Cl.CO.CH^2.CO.CH^2.CO.CH^3$, formé avec production d'une seule molécule de HCl, ce qui explique la consommation d'une quantité de CO^3Ca beaucoup moindre que la quantité théorique, ce qui explique aussi la décomposition pendant la détermination du point de fusion, décomposition due évidemment à la réaction de la seconde mol. de HCl qui se sépare, sur la phloroglucine formée.

En confirmation de cette hypothèse, j'ai pris 5 gr. de ces cristaux, j'y ai ajouté de l'eau et 5 gr. de petits morceaux de CO^3Ca et j'ai chauffé le tout au B.-M. bouillant. Aucune réaction ne se produisit d'abord, mais après 5 m., un dégagement assez vif de CO^2 et une très nette réaction de la phloroglucine furent observés. Deux heures après, environ, le dégagement cessa et le liquide jaune résultant fut filtré. Les morceaux de CO^2Ca furent séparés et pesés, ils avaient diminué de $1^{gr},5$, ce qui correspond à 1 mol. HCl. La solution jaune, qui présente une très vive réaction de la phloroglucine, fut évaporée à sec et le résidu épuisé à l'éther.

La solution éthérée donna par évaporation des cristaux purs de phloroglucine F. 217°. Le poids de ces cristaux était de 3gr,8 environ; théoriquement, 5 gr. du corps $C^6H^7O^3Cl$ auraient dû donner 3gr,9 de phloroglucine.

Dosage du chlore. — 0gr,5 de substance décomposés par l'eau et CO^3Ca ont fourni 0gr,4406 d'AgCl; Cl 0/0 : 21.80; calculé pour $C^6H^7O^3Cl$: 21.84.

Il ne reste donc aucun doute que les cristaux observés dans toutes mes expériences dans la réaction du chlorure de malonyle sur l'acétone ont la formule $Cl.CO.CH^2.CO.CH^2.CO.CH^3$. Pour ce que j'en sais, ce corps est inconnu. Par action de CO^3Ca il donne de la phloroglucine comme l'équation suivante l'indique :

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}CO.CH^2.CO.CH^2.H\\CO.Cl\end{matrix}\right. - HCl = CH^2\left\langle\begin{matrix}CO\text{-}CH^2\\CO\text{-}CH^2\end{matrix}\right\rangle CO$$

ou

$$CH\left\langle\begin{matrix}C(OH)\text{—}CH\\C(OH)\text{=}CH\end{matrix}\right\rangle C.OH$$

et cette transformation est effectuée sans aucun perte, presque théoriquement. De sorte que la synthèse de la phloroglucine à l aide du chlorure malonique et de l'acétone peut être représentée par 2 équations :

1°
$$CH^2\left\langle\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}\right. + CaCO^3 + \begin{matrix}H.CH^2\\|\\CO\\|\\H.CH^2\end{matrix} = CaCl^2 + CO^2$$

$$+ H^2O + CH^2\left\langle\begin{matrix}CO\text{-}CH^2\\CO\text{-}CH^2\end{matrix}\right\rangle CO$$

2°
$$2CH^2\left\langle\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}\right. + CaCO^3 + 2CH^3.CO.CH^3$$

$$CaCl^2 + H^2O + CO^2 + 2CH^2\left\langle\begin{matrix}CO.CH^2.CO.CH^3\\COCl\end{matrix}\right.$$

Ce dernier corps donnant de la phloroglucine comme il est indiqué plus haut.

Conclusions.

De ce qui est ci-dessus exposé il résulte que :

1° Si l'on fait réagir du chlorure de malonyle sur de l'acétone, il se produit deux corps : de la phloroglucine et un composé cristallin de formule $Cl.CO.CH^2.CO.CH^2.CO.CH^3$ pouvant lui-même être transformé facilement et totalement en phloroglucine.

2° Que le travail ci-dessus doit être regardé comme le passage synthétique le plus simple des corps gras aux aromatiques;

3° Que la formule de constitution de la phloroglucine, corps qui offre le type d'un composé tautomère, est justifiée par cette synthèse;

4° Que par ce travail une voie synthétique nouvelle est ouverte par condensation entre les chlorures des radicaux acides et les cétones. Je me réserve d'appliquer cette méthode à d'autres chlorures d'acides et à d'autres cétones.

(Laboratoire de chimie pharmaceutique de l'Université d'Athènes).

N° 59. — Essai et dosage du nitroso-β-naphtol; par MM. Paul NICOLARDOT et Lucien VALLI-DOUAU.

(13.10.1918)

Les solutions de nitroso-β-naphtol forment avec les solutions d'un grand nombre de sels métalliques, des complexes insolubles fort stables, possèdant des couleurs très variées et doués d'un pouvoir tinctorial considérable (Ilenski et G. de Knorre *D. ch. G.*, **t. 18**, p. 27-28; *Bull. Soc. Chim.* (2), t. **45**, p. 510. De Knorre *D. ch. G.*, t. **20**, p. 286. *Meinecke Zeitschr. chem.*, 5.1888). En raison du prix du nitroso-β-naphtol, il était intéressant de chercher une méthode d'analyse permettant de doser ce corps d'une façon précise, les produits industriels pouvant renfermer des impuretés (naphtol non attaqué, isomères divers...).

L'épuisement par l'éther de ces produits ou de leurs solutions dans l'eau et l'évaporation à sec de l'extrait éthéré, qui a été proposé comme procédé de dosage, ne peut fournir que des résultats erronés, la majeure partie des impuretés étant soluble dans l'éther. En outre, certaines substances, comme l'acide acétique, augmentent la solubilité du nitroso-β-naphtol dans l'eau et modifient par suite le titre de la solution. Voici les chiffres obtenus avec l'acide acétique :

Solubilité du nitroso-β-naphtol à 10°.

Solvant		
Eau	Acide acétique	Nitroso-β-naphtol dissout
gr.	gr.	gr.
100	0	0,017
99,0	1	0,022
97,5	2,5	0,023
95,0	5	0,031
90,0	10	0,064

Une autre méthode d'analyse volumétrique a été proposée. Son principe est : titrer une solution contenant un poids connu de nitroso-β-naphtol en solution alcoolique par une solution de sulfate de cuivre, la fin de la réaction étant indiquée par une touche au ferrocyanure. Cette méthode est peu précise et ne fournit des résultats approchés qu'à 10 0/0.

En l'absence de méthode exacte, nous avons cherché à établir :

1° Une méthode d'essai du nitroso-β-naphtol, suffisamment rapide et suffisamment exacte pour les besoins industriels;

2° Une méthode d'analyse quantitative, qui permette de préciser la valeur des résultats fournis par la méthode précédente et de savoir quelle est la teneur exacte en nitroso-β-naphtol de la solution ou du produit examiné.

Nous avons ramené cette analyse organique à une analyse minérale, qui permet, en général, d'obtenir des résultats plus précis.

Parmi les complexes métalliques fournis par le nitroso-β-naphtol il en est deux qui sont caractérisés par leur très faible solubilité dans l'eau et leur résistance aux agents d'oxydation et de réduction; ce sont le complexe cobaltique rouge $(C^{10}H^{6}ONO)^{3}Co$ et le complexe ferrique noir $(C^{10}H^{6}ONO)^{3}Fe$. C'est à ce dernier que nous nous sommes adressés.

L'emploi des sels de cobalt présente en effet de sérieux inconvénients, dus en premier lieu à une solubilité de leur complexe dans l'eau, solubilité qui, pour être très faible, n'en est pas moins appréciable au point de vue des dosages analytiques.

De plus et surtout, étant donné que le nitroso-β-naphtol est un corps volatil et d'une structure moléculaire assez fragile, il est nécessaire d'opérer les dosages à froid; or, dans ces conditions, la précipitation totale du complexe cobaltique est plus lente et moins régulière que la précipitation du complexe ferrique, ce

qui peut être attribué à la formation simultanée du deuxième complexe cobaltique $(C^{10}H^{6}ONO)^{3}Co^{2}$, signalé par de Knorre.

Toutes ces causes produisent dans les dosages des écarts pouvant atteindre 5 0/0 au moins sur les chiffres théoriquement calculés.

Essai.

Principe. — Lorsqu'à une solution acétonique de nitroso-β-naphtol, on ajoute une solution titrée de sel ferrique, il se forme le complexe $(C^{10}H^{6}ONO)^{3}Fe$ dans lequel le fer est dissimulé.

Lorsque tout le nitroso-β-naphtol est transformé en complexe, un excès de sel ferrique est décélé à la touche par une goutte de sulfocyanure d'ammonium.

Liqueurs nécessaires. — 1° Liqueur d'alun ferrique obtenue en dissolvant 15 gr. d'alun de fer pur dans 1 litre d'eau;

2° Une liqueur de sulfocyanure d'ammonium à 20 0/0.

Titrage de la liqueur ferrique. — 1° Dissoudre 1 gr. de nitroso-β-naphtol, purifié par cristallisation fractionnée, dans 50 cc. d'acétone rectifiée, contenue dans un vase à précipité; après dissolution, ajouter 30 cc. d'eau;

2° Faire couler peu à peu la solution d'alun ferrique contenue dans une burette graduée, en agitant au moyen d'un agitateur.

Il se forme immédiatement le complexe noir. On continue l'addition de la liqueur jusqu'à ce que le précipité ait une tendance nette à se rassembler; à ce moment le liquide, surnageant le précipité, se décolore.

A partir de ce moment, n'ajouter la liqueur ferrique que par 1/2 cc. à la fois et, après chaque addition, prélever une goutte de liquide que l'on porte sur une goutte de liqueur de sulfocyanure placée sur une soucoupe blanche légèrement vaselinée.

S'arrêter lors de l'apparition de la coloration rose caractéristique d'un excès de sel ferrique.

Refaire un deuxième titrage de manière à avoir un résultat plus exact, le premier titrage servant d'indication.

Essai. — Dessécher à 35° une certaine quantité du produit à essayer après l'avoir rendu homogène.

Prélever deux grammes et les mettre dans une fiole jaugée de 200 cc. avec environ 120 cc. d'acétone. Boucher la fiole et laisser le produit en contact avec le dissolvant pendant au moins une heure, en agitant fréquemment.

Amener le liquide au trait de jauge avec de l'eau distillée, agiter.

Laisser déposer le résidu constitué par des impuretés accompagnant le nitroso-β-naphtol.

Prélever ensuite 100 cc. (correspondant à 1 gr.) au moyen d'une pipette graduée et laisser couler la liqueur ferrique, comme pour le titrage, dans ce prélèvement placé dans un verre à précipiter. Noter le nombre de cc. au moment où apparaît la coloration rose du sulfocyanure ferrique. Une simple proportion entre ce chiffre et le chiffre trouvé lors du titrage donne la teneur eu nitroso-β-naphtol à 1 0/0 près, par défaut.

Dosage.

La méthode précédente peut être modifiée pour devenir rigoureusement quantitative :

Si l'on veut avoir un dosage exact, ajouter dans le verre à précipiter où l'on a fait le titrage un excès d'environ 10 cc. de liqueur titrée ferrique et environ 50 cc. d'eau distillée. Agiter pendant deux minutes au moyen d'un agitateur et laisser reposer jusqu'au lendemain.

Le précipité se dépose. Filtrer sur un double filtre taré; laver à l'eau froide jusqu'à ce que le liquide filtré ne donne plus la réaction des sels de fer. Sécher à l'étuve à 70° jusqu'à poids constant.

Le poids moléculaire du nitroso-β-naphtol = 173.

Le poids moléculaire du complexe ferrique = 572.

572 de sel ferrique correspond à $173 \times 3 = 519$ de nitroso-β-naphtol. Le coefficient est donc :

$$\frac{519}{572} = 0,907.$$

Résultats.

Trois prises d'essai de 2 gr. de nitroso-β-naphtol purifié par cristallisation fractionnée dans l'acétone ont fourni à l'analyse comme poids du complexe de fer :

	Trouvé gr.	Calculé gr.
1° Essai	2,199	2,204
2° —	2,201	2,204
3° —	2,202	2,204

Erreur maximum	0,25 0/0
— minimum	0,11 0/0
— moyenne	0,18 0/0

Deux échantillons de nitroso-β-naphtol industriel, dont l'un, A, était particulièrement pur, ont fourni les trois résultats suivants :

		Poids du complexe pour 1 gr. de nitroso-β-naphtol :	Teneur 0/0
A	1° Essai	1,078	97,8
	2° —	1,077	97,7
	3° —	1,079	97,9
B	1° Essai	0,832	75,5
	2° —	0,835	75,8
	3° —	0,834	75,7

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

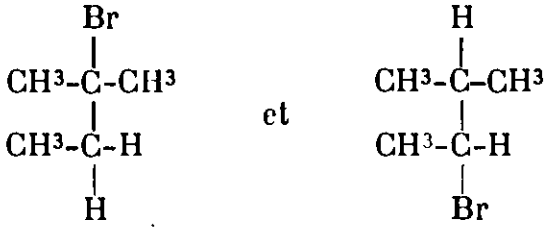
Equilibres invariants dans le système ternaire : eau, sulfata de soude, sulfate d'ammoniaque; C. MATIGNON et **F. MEYER** (*C. R.*, t. **166**, p. 115; 1.1918). — Etude des équilibres invariants, correspondant à l'équilibre de la solution en présence de 3 phases solides : 1° SO^4Na^2, SO^4Am^2, sel double; 2° SO^4Na^2, $SO^4Na^2.10H^2O$, sel double; 3° SO^4Am^2, sel double, glace; 4° $SO^4Na^2.10H^2O$, sel double, glace. R. FABRE.

Nouvelle préparation des nitriles aliphatiques par catalyse; A. MAILHE (*C. R.*, t. **166**, p. 121 ; 1.1918). — La méthode de form. directe des nitriles par action de NH^3 sur les éthers-sels en présence de ThO^2 et Al^2O^3, à 470-480°, s'applique aux éthers aliphatiques. Transf. de l'isovalérate d'éthyle ou d'amyle en isovalérylnitrile. En opérant sur Al^2O^3, on saisit comme terme de passage, l'amide corresp. On obtient de même le nitrile butyrique ou propionique avec un bon rend^t. R. FABRE.

Nouvelle méthode de formation des nitriles par catalyse ; A. MAILHE et **F. de GODON** (*C. R.*, t. **166**, p. 215; 2.1918). — En présence de ThO^2, à 420-440°, NH^3 réagit sur les aldéhydes pour donner une imine se déshydratant aussitôt en nitrile. La réaction a lieu dans les séries cycliques et acycliques avec un bon rend^t (40 0/0 dans le cas de l'ald. isoamylique) ; il se produit toujours en même temps des produits de cond. de l'ald. et de NH^3.

R. FABRE.

Sur les causes des anomalies présentées par la dissociation du bromhydrate d'amyléne et sur ses conséquences ; A. COLSON (*C. R.*, t. **166**, p. 71 ; 1.1918). — La dissociation du bromhydrate d'amyléne échappe à la loi des masses et cette anomalie s'explique par l'existence de 2 isomères :

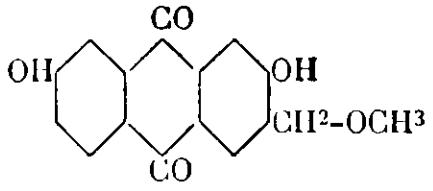


dont Eb. = 107° et 124°, le deuxième se formant par chauffage à reflux du premier à 164°. R. FABRE.

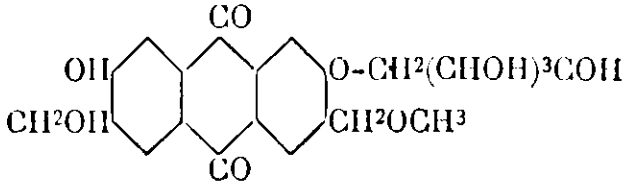
Les aloïnes (II) ; **E. LÉGER** (*Ann. de Chim.*, t. **8**, p. 265-302 ; **11** et 12.1917). — Revue générale des travaux effectués par l'auteur sur les nataloïnes. L'aloès du Natal contient de la *nataloïne* et de l'*homonataloïne*. Traité par acétone, il laisse un ppté (Rend^t 21 0/0) qu'on dissout dans alc. à 60°. Il se dépose des crist., dont la sol. dans CH^3OH b^t laisse déposer des crist. jaunes adhérents renfermant l'homonataloïne qu'on purifie par crist. successives dans alc. à 60°. Les eaux mères concentrées abandonnent des lamelles courtes de nataloïne. Ces comp. ont les caractères de phénols, sol. alcalis, HCl, $C^2H^4O^2$. Traités par SO^4H^2, sol. jaune passant au vert par NO^3H fumant (réaction d'Histedt). Leur sol. sodique se colore en violet par $S^2O^8Am^2$. La nataloïne $C^{23}H^{24}O^{10}$, $\alpha_D = -145°$, plus sol. CH^3OH que l'homonataloïne $C^{22}H^{22}O$. Celle-ci est aussi lévogyre ($\alpha_D = -112°,6$, éther acétique), et donne, en sol. alc., au contact de vapeurs de Br une col. rouge cerise, tandis que la nataloïne est col. en rouge fuchsine. *Dérivés acétylés.* 10 gr. des 2 composés sont traités à 105°, 1 heure, par 10 gr. $C^2H^3O^2Na$ et 50 cc. $(C^2H^3O)^2O$; par add. d'un vol. égal. d'H^2O, il se ppte des crist. octaèdriques, incol., sol. $C^2H^4O^2$. peu sol. alc., éther, *dér. pentacétylé de l'homonataloïne rac.* F. 247° (déc.) ou de la *nataloïne rac.* F. 245° (déc.) donnant par saponification les nataloïnes rac. corresp. Par add. de 500 cc. H^2O aux eaux mères précédentes, on obtient un ppté amorphe, jaune, *β-pentacétylnataloïne* $C^{23}H^{19}(C^2H^3O)^5O^{10}$, $\alpha_D = -44°,4$ et *β-pentacétylhomonataloïne* $C^{22}H^{17}(C^2H^3O)^5O^{10}$, $\alpha_D = -46°, -47°$, $(C^2H^4O^2)$, sol. éther, alc., $C^2H^4O^2$, insol. H^2O. Après la sép. du dér. β, il se forme lentem^t des crist. prism. *α-pentacétylnataloïne* $C^{23}H^{19}(C^2H^3O)^5O^{10}$, F. 198°, $\alpha_D = -50°$, et *α-pentacétylhomonataloïne* $C^{22}H^{17}(C^2H^3O)^5O^{10}$,

F. 199-200°, $\alpha_D = -52°,4$ ($C^2H^4O^2$), isomères des dér. précédents insol. H^2O, peu sol. alc. Ces composés régénèrent les nataloïnes lévogyres corr. par saponification par KOH alc. en atm. d'H, pour pallier à leur altérabilité en liq. alcaline. — *Dér. benzoylés.* En traitant les sol. des nataloïnes dans la pyridine par le chlorure de benzoyle, et en déc. le sel de pyridine formé, on obtient un ppté qui, repris par l'éther, donne une masse jaune pâle, insol. H^2O, alcalis dilués, sol. alc. et éther. *Tétrabenzoylnataloïne* $C^{22}H^{20}(C^7H^5O)^4O^{10}$ et *tétrabenzoylhomonataloïne* $C^{23}H^{18}(C^7H^5O)^4O^{10}$. Ces comp. chauffés, à 100° avec un excès de chl. de benzoyle, donnent par reprise à l'éther puis à l'alc., un dér. amorphe, sol. éther; *pentabenzoylnataloïne* $C^{23}H^{19}(C^7H^5O)^5O^{10}$, jaune d'ocre, et *pentabenzoylhomonataloïne* $C^{22}H^{17}(C^2H^5O)^5O^{10}$, jaune grisâtre. La nataloïne rac. et l'homonataloïne rac. sont dédoublées incomplètement par recrist. ou par pptation des sol. alc. par H^2O et donnent les mêmes dér. acétylés que les aloïnes naturelles. — Traitées au B.-M. par Na^2O^2, à 80-85°, la nataloïne et l'homonataloïne naturelles donnent, par add. HCl, un ppté rouge qui abandonne au toluène bouil^t, la *méthylnataloémodine*; celle-ci, purifiée par crist. dans CH^3OH, est formée d'aig. rouge orangé, anh., sol. toluène bouil^t, peu sol. alc. et éther. Rend^t = 4,5 0/0. Donne la réaction d'Histedt. Chauffée en tube scellé, à 130°, pendant 60 heures, avec un excès de Br, elle fournit par crist. dans CH^3OH, la *méthylnataloémodine pentabromée* $C^{16}H^7Br^5O^5$, aig. rouge, F. 293-295°. Par fusion potassique, on obtient l'ac. α-oxymétaphtalique $C^6H^3(CO^2H)^2_{1.3}(OH)_4$. L'action d'HCl, à 180°, 12 heures en tube scellé donne la *nataloémodine* $C^{15}H^{10}O^5 + H^2O$, aig. rouge orangé (CH^3OH). F. 214°,5, donnant un dér. triacétylé, tandis que la méthylnataloémodine fournit un dér. diacétylé. Ces faits permettent de considérer la méthylnataloémodine comme l'éther-oxyde méthylique d'un dioxyanthraquinonylcarbinol (I). — L'hydrolyse

(I)



(II)



de ces glucosides s'effectue comme celle de la barbaloïne (*Bull.*

(4), t. **23**, p. 112); dans ce cas aussi, on isole du *d*-arabinose. La formule de const. de l'homonataloïne n'est pas calquée sur celle de la barbaloïne, car elle donne un dér. pentacétylé; elle est représentée par (II). La nataloïne n'en diffère que par le remplacement de CH^2OH par CH^2OH-CH^2, ce groupe disparaissant dans l'action de Na^2O^2.

R. FABRE.

Action de l'iodure de méthylène sur la *des*-diméthylpipéridine (diméthylaminopentène-1.4); A. VALEUR et LUCE (*C. R.*, t. **166**, p. 163; 1.1918). — Ladenbourg a montré (*Bull.* (2) t. **41**, p. 138) que CH^2I^2 donne avec la *des*-diméthylpipéridine un produit d'addition $C^8H^{17}NI^2$, F. 163°, donnant par AgOH un hydrate d'ammonium quaternaire qui le régénère par action de KI. Par action de HI b^t en présence de P, il y a fixation de HI et form. du dér. triiodé, $C^8H^{18}NI^3$, F. 136-137°,5 (déc.). Ces faits montrent que dans l'action de $C^2H^2I^2$, la double liaison de la *des*-diméthylpipéridine est respectée, et la fixation se fait sur N et non sur la liaison éthylénique. La formule du comp. d'add. est donc : $CH^2=CH-(CH^2)^3\ N(CH^3)^2(CH^2I)I$, et celle du dér. triiodé : $CH^3-CHI-(CH^2)^3.N(CH^3)^2(CH^2I)I$. Celui-ci, traité par AgOH, donne un hydrate d'ammonium qui, par KI, fournit un dér. diiodé isomère du précédent, F. 143-144°.

R. FABRE.

Action de l'acide bromhydrique sur la cinchonine et ses isomères : la cinchoniline, la cinchonigine et l'apocinchonine; E. LÉGER (*C. R.*, t. **166**, p. 76; 1.1918). — Voir *Bull.* (4), t. **23**, p. 94.

R. FABRE.

Sur le mécanisme de la formation de certains isomères de la cinchonine et de leurs dérivés hydrohalogénés; E. LÉGER (*C. R.*, t. **166**, p. 255; 2.1918). — Voir *Bull.* (4), t. **23**, p. 142.

R. FABRE.

Sur une méthode générale d'analyse des mélanges gazeux; P. LEBEAU et **A. DAMIENS** (*Ann. de Chim.*, t. **8**, p. 221-265; 11 et 12.1917). — Voir *Bull.* (4), t. **13**, p. 258, 366, 505, 563, 695, 696, 739, 1045, 1128, t. **15**, p. 46, 367, 370, 372.

R. FABRE.

Sur la précipitation de l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate d'ammonium. Dosage pratique de l'acide phosphorique par une simple mesure azotométrique; J. CLA-

RENS (*C. R.*, t. **166**, p. 259; 2.1918). — Le ppité de phosphomolybdate est complexe et on ne peut pas évaluer la quantité de NH^3 qu'il renferme. NO^3H à 1 0/0 en dissout une partie formée de nitromolybdate d'NH^3, et le ppté restant est un mélange de phosphomolybdates di- et tri-ammoniques. En augmentant la proport. de sels ammoniacaux, on arrive à une formule fixe : [$PO^4H^3(NH^3)^3$ $n MoO^3$, $PO^4H^3(NH^3)^2$, NO^3HNH^3, $nMoO^3$], où la quantité de NH^3 est la même que si tout PO^4H^3 était ppté en phosph. triammonique. Pour obtenir ce résultat, on part de $0^{gr},10$ P^2O^5 dissous dans 10 cc. H^2O, additionnés de 100 cc. de réactif molybdique contenant 15 à 20 gr. NO^3NH^4. Le ppté, après lavage est dissous dans KOH et NH^3 est dosé par une méthode azotométrique quelconque. R. FABRE.

Caractérisation et dosage des petites quantités d'acide cyanhydrique; **P. LAVIALLE** et **L. VARENNE** (*Journ. de Ph. et de Ch.*, (7), t. **17**, p. 37-102; 2.1918). — Dans la méthode précédemment proposée (*Bull.* (4), t. **19**, p. **63**), les agitations répétées avec l'éther et l'évaporation de ce solvant entraînent des pertes de HCNS, dont le sel ammoniacal est dissociable et volatil au B.-M. On évapore la sol. de KCN, en présence de polysulfure de Ca au B.-M.; on reprend par SO^4H^2 dil. dont on neutralise l'excès par CO^3Ca; on filtre on évapore à sec et on traite par quelques gouttes SO^4H^2 1/5 et une sol. de $(SO^4)^3Fe^2$ dil. On peut titrer le sulfocyanate en ajoutant une sol. de NO^3Ag $n/500$ à décoloration. On décèle ainsi 1/100 de milligr. d'HCN. R. FABRE.

Méthode rapide d'analyse quantitative des solutions d'hyposulfite-carbonate-chlorure de sodium; **F. MARTIN** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 71-76; 2.1918). — CO^3Na^2 est titré par SO^4H^2 ($n/10$), en prés. de phtaléine, à froid; le virage a lieu quand CO^3Na^2 est transf. en CO^3NaH. L'addition de I ($n/10$) permet le titrage de $S^2O^3Na^2$ dans cette liqueur, I n'étant pas influencé par CO^3NaH. Sur une nouvelle portion de liqueur, $S^2O^3Na^2$ est oxydé par H^2O^2 et SO^4Cu ammoniacal, et NaCl est titré par la méthode de Mohr. R. FABRE.

Nouveaux procédés de dosage du cuivre, du zinc, du cadmium, du nickel et du cobalt; **A. CARNOT** (*C. R.*, t. **166**, p. 245; 2.1918). — Ces métaux sont sol. dans NH^3 et leurs sol. sont pptées par CO^3Na^2 incomplètement. Mais si l'on emploie CO^3Na^2 en excès assez faible, puis, si l'on redissout dans un léger excès

d'NH^3, on obtient une pptation totale à l'éb. Par filtration et lavage à H^2O, on isole des composés caractéristiques de chaque métal : CuO, CO^3Cd, $Ni(OH)^2$, etc..., qu'on peut dès lors doser, par calcination en oxyde anhydre, ou par réduction, en métal pur. On peut lorsqu'il y a peu de matière, transformer en sulfate neutre. Cette méthode a l'avantage, outre sa simplicité, d'éviter l'emploi des réactifs sulfurés. R. FABRE.

Sur l'examen du fulminate de mercure et l'analyse des mélanges pour amorces; P. NICOLARDOT et **J. BOUDET** (*C. R.*, t. **166**, p. 258; 2.1918). — Voir *Bull.* (4), t. **23**, p. 163. R. FABRE.

Dosage volumétrique rapide et clinique de l'albumine; Ed. JUSTIN-MUELLER (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 79-81; 2.1918). — Réponse à la critique de M. Borrien (voir *Bull.* (4), t. **23**, p. 447). R. FABRE.

De l'emploi du réactif phosphotungstique comme déféquant dans le dosage de l'urée dans le sang et le liquide céphalo-rachidien, et de son utilisation dans le dosage de l'albumine dans le liquide céphalo-rachidien; R. CLOGNE (*Journ. de Ph. et de Ch.*, (7), t. **16**, p. 326-333; 12.1917). — Le réactif phosphotungstique, en milieu HCl, ppte les albuminoïdes et les mat. azotées, autres que l'urée, réagissant sur BrONa. Il peut être utilisé pour déféquer les liq. organiques, et pour doser l'albumine dans le liq. céphalo-rachidien, en se basant sur le volume occupé par le ppté dans un tube spécialement gradué pour cet usage.

R. FABRE.

Sur le dosage clinique de l'urée par les hypobromites alcalins; A. CHAUMEIL (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 11-14; 1.1918).

Dosage des combinaisons chlorées du suc gastrique. Remarque sur leur nature; M. GEORGES et **R. FABRE** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **17**, p. 14-16; 1.1918). — Application du proc. de M. Laudat par destruction de la mat. org. au moyen de MnO^4K et NO^3H (*Bull.* (4), t. **23**, p. 119). Les acidités totale et chlorhydrique ne sont pas influencées par un séjour dans le vide pendant 4 jours, ce qui tend à prouver que HCl n'existe pas à l'état libre dans le suc gastrique, mais à l'état de composés plus ou moins stables avec les mat. protéiques. R. FABRE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 8 NOVEMBRE 1918

Présidence de M. C. Poulenc, *président.*

M. le Président ouvre la séance en prononçant l'allocution suivante :

Messieurs,

Lorsque, à la fin de juillet dernier, je clôturais les travaux de la session, déjà l'angoisse qui avait étreint le cœur de Paris lors de l'attaque qui devait ouvrir aux Allemands le chemin de notre grande capitale, avait fait place à l'espoir.

Aujourd'hui cet espoir s'est transformé en certitude de victoire, les plénipotentiaires allemands sont dans nos lignes pour demander les conditions de l'armistice. Il appartiendra aux historiens de l'avenir de rechercher tous les facteurs qui ont présidé et contribué à ce revirement si extraordinaire pour rendre à chacun ce qui lui est dû.

Je me permettrai pour l'instant de vous demander de vous associer à l'hommage public que le Sénat réclamait hier pour tous ceux qui, par leur héroïsme ou leurs talents, ont sauvé notre Patrie et l'humanité tout entière.

Mais notre Société, Messieurs, a plus particulièrement raison de se réjouir des derniers évènements puisqu'ils nous ont permis de rentrer en relations avec les membres de notre filiale de Lille.

Par l'intermédiaire de notre collègue M. Gérard, professeur à la Faculté de médecine, nous avons appris que M. Buisine, dont nous connaissions déjà la mort, avait été littéralement assassiné par les Allemands qui l'ont emmené comme otage alors qu'il était déjà très malade.

M. Lambling avait été évacué sur Anvers peu avant la libération de Lille. On est actuellement sans nouvelles de lui.

Les autres membres de notre filiale sont en bonne santé bien qu'anémiés par un régime prolongé d'insuffisance alimentaire et de lourds soucis.

Vous vous souviendrez également que M. Lemoult, mobilisé dans une de nos fabriques d'explosifs, a succombé au service du pays, lors de l'explosion de la Pallice. Notre section Lilloise a donc été durement éprouvée.

Au nom de la Société Chimique tout entière j'envoie à nos collègues de notre grande cité du Nord toutes nos félicitations pour leur délivrance ainsi que l'expression de notre admiration pour leur résistance à l'oppresseur et l'assurance de nos sentiments les plus affectueux.

M. le Président informe la Société de la mort de deux de nos membres : MM. A. Faye et V. Martinaud.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. le professeur Pope, de l'Université de Cambridge, président de la *Chemical Society*, F. R. S., Holmesdale, Brooklands avenue, Cambridge (Angleterre), présenté par MM. Crossley et Haller.

M. le lieutenant William R. Paterson, censor's office à la Bourse, rue des Charrettes, armée britannique, à Rouen, présenté par MM. Poulenc et Valeur.

M. Desnoires, Dr en pharmacie, à St-Pern (Ille-et-Vilaine), actuellement ambulance 5/54, secteur 112, présenté par MM. Tabouriech et Valeur.

Les plis cachetés suivants ont été déposés :

N° 234, par M. Pascal à la date du 8 août 1918.

N° 235, par M. Billy à la date du 10 août 1918.

N° 236, par MM. Pointet et Girard à la date du 22 août 1918.

N° 237, par M. Dubrisay à la date du 5 septembre 1918.

N° 238, par M. Lemarchand à la date du 8 août 1918.

Nos 239 et 240, par MM. Moureu et Dufraisse aux dates du 28 et du 30 septembre 1918.

Nos 241 et 242, par M. Pascal à la date du 7 octobre 1918.

N° 243, par MM. Pougnet et Segol à la date du 29 octobre 1918.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

L'Industrie chimique et les droits de douane, rapport de M. Duchemin, vice-président du Syndicat général des produits chimiques.

La Tourbe et son utilisation, de P. de Montgolfier.

La Chimie raisonnée, de M. Lemarchand.

Le 1er fascicule de la revue *Helvetica chimica Acta*.

Le 30e volume de l'*International catalogue*, partie D, *Chemistry*.

The applications of electrolysis in chemical industry, de A. J. Hale.

Coals and its scientific uses, de William A. Bone.

Annual chemical directory of the United States, de B. F. Lovelace et Charles C. Thomas.

Compte-rendu du Congrès général du Génie civil, de E. Barbet.

Lectures on the principle of symmetry and its applications in all natural sciences, de F. M. Jaeger.

The nucleic acid of the lymph corpuscles, de Rokuro Nakaseko.

The approximate determination of protein in physiological fluids, de Rokuro Nakaseko.

Trabajos del laboratorio de investigaciones fisicas, de l'Institut national des sciences de Madrid.

Essai et dosage du nitroso-β-naphtol.

MM. Nicolardot et Valli-Douau indiquent comment ils arrivent à doser le nitroso-β-naphtol à l'aide de l'alun ferrique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 60. — Sur le dosage des solutions d'acide chlorhydrique et d'ammoniaque par pesée du sel ammoniac, et sur la volatilité de ce sel à diverses températures ; par M. AUGER.

(5.11.1918).

En commençant ce travail, mon but était seulement de rechercher, parmi les nombreuses méthodes recommandées pour fixer le titre des solutions chlorhydriques, celle qui fournit des résultats corrects avec le minimum de manipulations. J'ai comparé entre autres les méthodes suivantes :

1° Précipitation par un léger excès de solution titrée d'$AgNO^3$, et dosage de l'excès d'Ag au moyen du sulfocyanate d'ammonium titré.

2° Ebullition, jusqu'à neutralisation, avec un petit morceau de spath d'Islande pesé, et calcul du titre d'après la perte de poids observée. On a remplacé sans inconvénient le spath par un morceau de marbre bien blanc; la solution devient neutre après environ 4 heures de chauffe au voisinage de l'ébullition. Le calcul a été effectué en comptant $CaCO^3 = 100,05$.

3° Addition d'un excès de solution d'ammoniaque, évaporation à sec et pesée du sel ammoniac après dessiccation complète au B.-M.

On a employé pour cela une capsule de platine de 90 mm d × 40 mm h. et considéré la dessiccation comme totale lorsque la diminution de poids devint inférieure à $0^{mgr},5$ après 15 minutes de chauffage.

Voici les résultats obtenus en opérant avec 3 solutions chlorhydriques :

	Sol. A.	B.	C.
1°	1,069 *n*	1,013 *n*	2,025 *n*
2°	1,068	1,013	2,024
3°	1,066	1,011	2,020

On voit qu'aux erreurs d'expérience près, les résultats ont été les mêmes par les méthodes 1 et 2, tandis que la méthode 3 a fourni régulièrement des chiffres trop faibles, de l'ordre de —0,1 à 0,2 0/0.

Il n'y avait pas lieu d'être surpris de ces résultats car, si on se reporte aux résultats des expériences de Fresenius (1) et de celles de Kraut (2) on voit que ces auteurs ont constaté que le sel ammoniac est volatil à 100°. En déterminant le poids de NH^4Cl contenu dans une solution par différentes méthodes, A. Skrabal (3) a trouvé, par pesée du sel desséché (à 100°)? une perte de plus de 0,4 0/0. De mon côté, pour obtenir des résultats convenables, j'avais dû arrêter la dessiccation dès que deux pesées faites à 1/4 d'heure d'intervalle concordaient à $0^{mgr},5$ près.

Le dosage inverse, celui d'une solution d'ammoniaque par évaporation en présence d'un excès de HCl a été proposé par MM. Villiers et Dumesnil (4) qui effectuent cette opération en plaçant la solution acidulée dans un vase conique à goulot étroit, évaporant la solution et séchant le produit dans une étuve chauffée à 105°.

J'ai appliqué ce procédé au dosage de HCl et j'ai pu consta-

(1) *Traité de chimie analytique quantitative*, Essai n° 15.
(2) *Zeit. anorg. Ch.*, 1893, t. 5. p. 268.
(3) *Zeit. f. anal. Ch.*, 1907, t. 46, p. 5.
(4) *C. R.* 1900, t. 130, p. 573.

ter que les résultats, encore un peu faibles, étaient meilleurs qu'en opérant dans une capsule de platine (1); j'ai constaté que lorsque la dessiccation est terminée, ce qui demande un temps considérable, 2 jours environ pour 80 cc. de solution, on peut continuer à chauffer le produit sec à l'étuve à 100° pendant plusieurs heures sans observer de changement de poids.

J'ai communiqué ces résultats le 22 mars 1918 à la Société Chimique, en insistant sur la nécessité d'opérer avec un vase à ouverture rétrécie et en arrêtant la dessiccation dès que le poids est devenu constant après un chauffage de 1 à 2 heures à 100°. Je donnais enfin quelques chiffres confirmant les résultats de Kraut et montrant que dans la capsule de platine de 90×40 ou dans un cristallisoir de verre de dimensions voisines, la perte de poids du NH^4Cl, à l'étuve ou au B.-M., était d'au moins 1 mgr. à l'heure.

M. Villiers, dans une note parue au *Bulletin* (2), n'accepte pas ces conclusions; il maintient que : 1° Le chlorure d'ammonium n'est volatil ni à 100°, ni même à 105°. 2° Les pertes de poids observées par les chimistes sont dues à deux causes d'erreur : soit par suite de l'évaporation très lente de l'eau d'interposition retenue tout d'abord dans les cristaux, soit par suite de l'emploi d'ammoniaque impure, contenant des bases pyridiques dont le chlorhydrate est volatil. L'auteur fait en outre remarquer qu'il est impossible d'admettre qu'une simple différence dans la forme des vases puisse occasionner des différences telles dans l'évaporation, que dans une capsule plate on observe des pertes de l'ordre du milligramme à l'heure, tandis que ces pertes cessent d'être observables en opérant avec un vase à goulot étroit.

La présente note répond sur tous ces points :

1° On n'a pas mesuré directement la tension de vapeur de NH^4Cl à basse température : Horstmann (3) a commencé à la mesurer à 200° où elle atteint $13^{mm},7$. Isambert (4) a constaté qu'un mélange maintenu à froid, de litharge et d'NH^4Cl dégage NH^3 d'après : $PbO + AzH^3HCl = PbCl + HO + AzH^3$, réaction qu'on peut traduire probablement par la formule : $PbO + NH^4Cl = Pb(OH)Cl + NH^3$. La réaction est endothermique, et l'auteur en

(1) A propos de la conservation des solutions titrées d'HCl, on lit dans le *Memento du Chimiste*, p. 400, et dans les *Principes théoriques et pratiques d'analyse minérale* de G. Chesneau, p. 128, que la liqueur normale s'appauvrit graduellement à cause de la volatilité de HCl. Il suffit de signaler cette erreur pour la voir disparaître de la prochaine édition de ces excellents ouvrages.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1918, (4), t. **23**, p. 306.

(3) *D. ch. G.*, 1869, t. **2** p. 137.

(4) *C. R.*, 1886, t. **102**, p. 1313.

conclut que NH^4Cl doit être déjà dissocié à la température ordinaire, en prenant la chaleur nécessaire à l'extérieur, l'HCl libéré agissant ensuite sur PbO.

Au sujet des pertes de poids de NH^4Cl par évaporation des solutions, je citerai les expériences de A. Naumann et Rücker (1) qui, en distillant 500 cc. de solution 4*n*. et titrant l'alcalinité des portions de 25 cc. distillées successivement, ont trouvé NH^3 en mgr. 2,12; 1,5; 1,2; 0,99; 0,87.

Il est vrai que dans le dosage de NH^3 par évaporation d'une solution contenant un excès de HCl, ce dernier reste en excès jusqu'à la fin de l'évaporation, mais, dans l'opération inverse NH^3 s'échappe rapidement et disparait avant la dessiccation complète, de sorte qu'il est fort possible qu'une légère perte ait lieu du chef de l'hydrolyse.

2° Quant à la perte de poids subie par NH^4Cl sec chauffé à 100°, les résultats donnés par Frésénius (l. c.) sont déjà probants puisque $0^{gr},56$ de sel sec ont perdu en 15 minutes 1 mgr., puis après 15 autres minutes $0^{mgr},4$. Les expériences de Kraut (l. c.) poursuivies pendant un temps beaucoup plus long devraient suffire à lever tous les doutes possibles : en opérant sur $1^{gr},34$ d'NH^4Cl, chauffé au bain-marie dans une capsule de platine de 125 mm d × 60 mm h il a constaté des pertes moyennes de $2^{mgr},5$ à l'heure et a poussé l'expérience jusqu'à la volatilisation de $0^{gr},656$ du sel soit 48,9 0/0 ! Il ne peut plus être question ici d'évaporation d'eau d'interposition.

Pour ma part, j'ai cru devoir recommencer mes expériences en tenant compte de l'observation de M. Villiers relative à la pureté de l'AmOH employée. En effet j'ai pu constater que l'ammoniaque pure du commerce qui m'avait servi contenait une notable proportion de pyridine; or, les travaux de MM. Délépine et Sornet (2) ont montré que non seulement le chlorure de pyridinium est volatil, mais qu'en outre il entraine avec lui du chlorure d'ammonium. Il était à craindre que les pertes observées par moi n'eussent été fortement majorées pour cette cause.

J'ai donc employé cette fois un NH^4Cl dit pur, reprécipité par l'alcool de sa solution aqueuse et lavé à l'alcool; du HCl distillé récemment d'une solution d'acide pur du commerce exempt d'arsenic, et enfin de l'AmOH préparée en décomposant de l'urée pure au moyen d'une lessive de soude.

Le sel sec, en gros cristaux, étalé en couche mince au fond d'une

(1) *Journ. f. prakt. Ch.*, (2), t. 74, p. 249.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1911, (4), t. 9, p. 705.

fiole conique de 200 cc. environ, immergée à moitié dans un B.-M. bouillant, ne s'est sensiblement volatilisé qu'après 12 heures de chauffage. Ce retard est dû certainement au phénomène bien connu dit « de défense » des cristaux bien formés, qui ne présentent à l'état entier qu'une faible surface d'attaque, et se laissent ensuite facilement détruire dès qu'ils ont été suffisamment corrodés. En effet, après 3 à 4 jours de chauffage la volatilisation du sel devient rapide, au point que, si l'on plonge dans la fiole, pendant 5 minutes, un petit tube à essais plein d'eau froide, on le retire recouvert d'une mince couche de NH^4Cl, parfaitement visible.

Voici d'autre part quelques chiffres relatifs aux pertes de poids observées dans des vases de forme différente, avec 50 cc. de solution contenant $2^{gr},8$ d'NH^4Cl, chauffé ensuite à sec à 100° :

Vase.	Durée d'évaporation.	Perte horaire moyenne à sec.
		mgr
Bac de verre 60 d. × 40 h.....	B.-M. 3 h.....	0,8
	Étuve : les cristaux grimpent et débordent la capsule.	
Gobelet 55 d. × 80 h.....	Étuve 6 h., grimpage aux 2/3.....	1,2
Vase conique 35 et 60 d. × 120 h.	Étuve 8 h.....	0,2
Vase conique 20 et 60 d. × 120 h.	Étuve 48 h.....	0,066

Pour terminer, j'ai déterminé les pertes de poids à températures variables; le NH^4Cl, 2 gr. environ, était dans un bac de verre de 95 mm d. × 15 mm h. Un thermomètre était en contact avec le vase placé dans une étuve Wiesnegg avec régulateur à mercure :

t°.	Durée de chauffe.	Perte.	Perte par 24 h.
		mgr	mgr
50°.....	24 × 6	1,6	0,15
60°.....	24 × 3	3,6	1,2
70°.....	24	3,5	3,5
80°.....	»	»	11,5
93°.....	»	»	39
101°.....	»	»	84

Ces chiffres permettent d'obtenir une courbe assez régulière, montrant que la perte observée à 50° est bien due encore à l'évaporation ou plutôt à la dissociation du sel.

Quant à la dernière objection, nous voyons déjà que la durée d'évaporation de la solution aqueuse à 100° varie de 3 h. à 48 h. suivant la forme du vase; il était à penser que cette différence

s'accentuerait encore pour une évaporation plus lente : en effet, en laissant dans une étuve froide des vases de forme différente, contenant 5 cc. d'eau, et en déterminant les pertes de poids après 24 heures on a trouvé :

	Perte en mgr.	: 30.
Verre de montre 50mm d.....	1200	40
Bac 40 d. × 20 h.....	480	16
Gobelet 40 d. × 100 h.....	123	4,1
Vase conique 30 et 40 d. × 60 h.....	75	2,5
Vase conique 10 et 40 d. × 60 h.....	30	1

Il est probable que, pour un produit moins volatil que l'eau, les rapports observés seraient encore plus éloignés ; les chiffres obtenus sont en tout cas suffisamment caractéristiques pour rendre vraisemblable la différence des pertes de poids du chlorure d'ammonium en vases à orifice large ou étroit.

N° 61. — Sur la méthode de Vernes (séro-diagnostic de la syphilis) ; par MM. Roger DOURIS et Robert BRICQ.

(21.10.1918)

Vernes (1), en étudiant la manière dont se comporte le sérum en présence d'une suspension colloïdale minérale ou organique, constata une précipitation périodique dont le rythme diffère suivant que le sérum est normal ou syphilitique. Il montra (2) en outre qu'il est possible de préparer une suspension fine organique d'une stabilité déterminée qui floculera avec une certaine dose de sérum syphilitique et ne floculera pas avec une même dose de sérum normal.

Ces écarts de stabilité peuvent être appréciés et mesurés au moyen de globules rouges.

« Qu'on imagine une substance qui ait à la fois un pouvoir disperseur (antifloculant) et un pouvoir hémolytique et dont le pouvoir disperseur puisse être utilisé à condition de perdre en même temps une partie proportionnelle de son pouvoir hémolytique, alors au lieu de juger directement les écarts dans la floculation, on pourra les mesurer indirectement au degré d'hémolyse avec une échelle colorimétrique. Plusieurs substances peuvent jouer ce rôle et notamment le sérum de porc. »

Tel est le principe de la méthode de Vernes (3) dont nous allons

(1) A. Vernes, *C. R.*, 1917, t. **165**, p. 769.
(2) A. Vernes, *C. R.*, 1918, t. **166**, p. 575.
(3) A. Vernes, *C. R.*, 1918, t. **167**, p. 383.

exposer la technique précise. Elle nécessite l'emploi des réactifs suivants :

1° Globules rouges de mouton, séparés du sérum par lavage ;
2° Sérum de porc ;
3° Suspension lîne de péréthynol.

I. — Préparation et titrage des réactifs

1° *Globules de mouton.* — Le sang de mouton recueilli avec soin à l'abattoir est défibriné par agitation avec des perles de verre et conservé à la glacière jusqu'au moment de l'emploi. On sépare alors les grumeaux de fibrine. Le sang est centrifugé, le sérum décanté, les globules sont mis en suspension dans une solution salée légèrement hypertonique,

Solution salée hypertonique :

—	gr.
Chlorure de sodium.....	9,5
Bicarbonate de sodium.....	0,15
Chlorure de potassium.....	0,42
Chlorure de calcium.....	0,125
Eau distillée q. s. pour.....	1000 cc.

et centrifugés à nouveau. Ces opérations sont renouvelées plusieurs fois jusqu'à ce que le liquide de lavage soit incolore (1).

Dose à employer. — Le culot des globules lavés est dilué à parties égales avec la solution salée de formule ci-dessus. Cette suspension est répartie à doses croissantes dans une série de petits tubes dans lesquels on ajoute pour l'hémolyser la quantité voulue d'eau distillée pour faire un volume de 2cc,6 ainsi que l'indique le tableau suivant :

	cc.	cc.	cc.	cc.	cc.	c.
Suspension de globules au 1/2....	$\frac{1}{40}$	$\frac{2}{40}$	$\frac{3}{40}$	$\frac{4}{40}$	$\frac{5}{40}$	$\frac{6}{40}$
Eau distillée.....	$\frac{3}{40}$	$\frac{2}{40}$	$\frac{1}{40}$	0	$\frac{3}{40}$	$\frac{2}{40}$
Eau distillée.....	2,5	2,5	2,5	2,5	2,4	2,4

(1) *Stabilisation des globules.* Avec des globules trop peu résistants, il peut arriver que le liquide de lavage reste teinté après de nombreuses centrifugations. On peut remédier à cet inconvénient en recommençant complètement l'opération avec la solution salée hypertonique dont on aura doublé la teneur en $CaCl^2$.

Les teintes obtenues sont comparées à celles de l'échelle colorimétrique de Vernes (1). La quantité de globules à introduire dans l'expérience, déterminée par approximations successives, est celle qui correspond à la teinte T = 8, la plus élevée de l'échelle.

Par une nouvelle dilution, cette quantité peut être amenée au volume que l'on désire.

L'aspiro-pipeur et le rhéomètre du Dr Vernes permettent, sous volume constant, une distribution commode, tout en assurant une sécurité automatique et un gain de temps considérable.

2° *Sérum de porc.* — Le sérum de porc recueilli à l'abattoir est abandonné à lui-même jusqu'à coagulation et commencement de rétraction du caillot, puis mis à la glacière.

Au moment du titrage, il est décanté et centrifugé pour éliminer les globules entraînés.

Il est nécessaire de pratiquer deux titrages : l'un avec du sérum pur, l'autre avec du sérum dilué au 1/4 dans l'eau salée à 9 0/00, celui-ci contrôlant le premier et précisant ses résultats.

Le tableau suivant donne la disposition générale du titrage et indique dans l'ordre la distribution des réactifs :

Premier titrage

Numéros des tubes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Témoin.
Sérum de porc	$\frac{1}{40}$	$\frac{2}{40}$	$\frac{3}{40}$	$\frac{4}{40}$	$\frac{5}{40}$	$\frac{6}{40}$	$\frac{7}{40}$	$\frac{8}{40}$	$\frac{9}{40}$	$\frac{10}{40}$	$\frac{11}{40}$	$\frac{12}{40}$	0
Eau salée (NaCl à 9 0/00) q. s. pour $1^{cc},6$													
Globules de mouton (q. s. pour teinte 8) sous $0^{cc},8$													
Hémolyse (après 25 min.) T =													T=0

Second titrage

Même disposition :

Sérum de porc dilué au 1/4 avec NaCl 9 gr. p. 0/00 : $\frac{8}{40}$, $\frac{9}{40}$, $\frac{10}{40}$, $\frac{11}{50}$.... $\frac{27}{40}$

Les deux séries de tubes sont mises à l'étuve à 37° et, au bout de 25 minutes, soumises à la centrifugation.

La dose à employer est celle qui correspond à l'hémolyse

(1) A. Vernes, *C. R.*, 1918, t. 167, p. 500.

totale (1). Elle est en moyenne de 0cc,130 à 0cc,150. Cette dose est amenée au volume de 0cc,2 par addition de sérum de porc chauffé, 30 minutes à 55° (non hémolytique), de façon à opérer, dans la réaction, en présence d'une quantité constante de matières albuminoïdes.

3° *Préparation du Péréthynol* (2). — La partie musculaire d'un cœur frais de cheval est hachée, la pulpe obtenue est déshydratée par macération dans l'alcool à 95°. (Pétrir de temps en temps). Au bout d'une heure, exprimer modérément et terminer la déshydratation par un brassage de quelques minutes avec de l'alcool à 95°. Exprimer à nouveau, étaler en couches minces sur des lames de verre et porter à l'étuve à 37° (15 à 20 heures). La pulpe sèche est broyée finement au moulin.

La poudre ainsi obtenue est privée de la plus grande partie des matières grasses qu'elle contient par un épuisement au perchlorure d'éthylène. Après dessiccation à 37°, elle est traitée par l'alcool absolu et la solution alcoolique ramenée à un titre constant en extrait sec (15 gr. p. 1000) constitue le péréthynol (3).

Quel que soit le cœur de cheval, la solution ainsi obtenue présente une grande constance dans ses propriétés.

Mise en suspension. — Le péréthynol est dilué au 1/40 dans l'eau salée à 9 gr. p. 0/00 de la façon suivante :

La quantité d'eau voulue introduite dans un vase à précipitation

(1) L'hémolyse, nulle dans le premier tube, augmente rapidement pour les tubes 3 et 4 (premier titrage) et devient totale pour le tube 5 ou 6 (dose à employer). Cependant, il peut arriver que l'hémolyse complète ne soit atteinte que par une gradation insensible à partir du tube 4. Pour un grand nombre de tubes, en effet, on constate une teinte voisine du 8 mais avec un léger dépôt de globules. Dans ce cas, la dose à employer est celle à partir de laquelle la diminution du culot de globules est inappréciable d'un tube à l'autre.

(2) A. Vernes, *C. R.*, 1918, t. 166, p. 575.

(3) Ces épuisements sont faits à basse température par l'emploi du vide.

Le dispositif employé est un appareil Soxhlet surmonté d'un réfrigérant de Vigreux, relié à une pompe à vide. Le ballon (d'au moins 500 cc.) chauffé au bain-marie contient 250 cc. de perchlorure d'éthylène (distillé en 115° et 121°); la douille reçoit 30 gr. de poudre de cœur mêlé à 60 gr. de sable (lavé et épuisé à l'alcool). L'opération qui dure 6 à 7 heures (40 siphonnements) est conduite de façon à ne pas dépasser une température de 35° dans le ballon, (bain-marie 60-65°; press. 4 cm de Hg). La poudre est séchée à 37° et épuisée à 30° par 200 cc. d'alcool absolu, au moyen du même appareil (bain-marie 50-65°; press. 5 à 6 cm. de Hg; durée 5 heures; 30 siphonements). La solution alcoolique laissée au repos pendant 24 heures est filtrée. On en détermine l'extrait sec à 60°, ce qui demande 8 à 9 heures pour arriver à un poids constant. Le titre en extrait sec est ramené à 15 gr. par litre soit par addition d'alcool, soit par évaporation dans le vide au-dessous de 30° C.

est agitée par une petite hélice mue mécaniquement et au moyen d'une pipette de 1 mm. d'orifice, on laisse couler le péréthynol en jet, en ayant soin de ne pas diriger celui-ci contre la paroi du vase. Pendant tout le temps que dure la dilution, le liquide est ainsi animé d'un mouvement de giration rapide et régulier.

La suspension colloïdale obtenue est un liquide présentant une très légère opalescence bleutée visible seulement sur fond noir. L'opalescence de la suspension doit correspondre à un numéro fixe d'une échelle diaphanométrique.

Opalescence et affinité des suspensions. — Pour une concentration donnée, l'activité de floculation des suspensions de péréthynol est fonction de la grosseur des grains (et, par suite, de l'opalescence du liquide).

L'état colloïdal dépend essentiellement de la mise en suspension et suivant la vitesse de répartition et un certain nombre d'autres facteurs, on obtient des suspensions d'aspects bien différents. De là, la nécessité de suivre rigoureusement le même *modus faciendi* et de vérifier l'opalescence obtenue avec un étalon.

II. — Technique de la réaction.

1° *Examen du sang.* — Le sang d'une ponction veineuse est recueilli dans un tube stérile et sec. Après coagulation, il est conservé à la glacière. Le sérum est décanté, centrifugé s'il y a eu entraînement de globules, et chauffé 20 min. au bain-marie à 55°. Il est ensuite distribué dans 2 tubes 13 mm. × 60 mm., à la dose de 0cc,2. Le premier de ces tubes reçoit 0cc,8 d'une suspension de péréthynol au 1/40 préparée dans les conditions indiquées précédemment, le deuxième qui servira de témoin reçoit au lieu et place de péréthynol, 0cc,8 d'eau salée à 9 gr. p. 0/00.

La dose de sérum de porc diluée dans de l'eau salée à 9 0/00 est ajoutée dans les 2 tubes sous le volume de 0cc,8. Après 75 min. de séjour à l'étuve, les tubes sont additionnés de la dose de globules indiquée et remis à l'étuve. Au bout de 20 min. environ, les témoins sont surveillés attentivement et à mesure de l'hémolyse de ceux-ci, on centrifuge, s'il en est besoin, les tubes contenant du péréthynol.

Les tubes témoins, sans péréthynol, permettent de tenir compte de l'action individuelle de chaque sérum; l'expérience comporte en outre des tubes de contrôle pour s'assurer que chacun des réactifs qui entrent en jeu exerce sa fonction normalement.

Le tableau suivant indique la composition des divers tubes de l'expérience et la marche de la réaction :

	Tube à réaction	Tube témoin	Tubes de contrôle des éléments de la réaction (sans sérum humain)		
Sérum humain à examiner.....	0cc,2	0cc,2	0	0	0
Péréthynol au 1/40.....	0cc,8	0	0cc,8	0	0
Sérum de porc (q. d'après titrage diluée au vol. de 0cc,8).....	0cc,8	0cc,8	0cc,8	0cc,8	0
Mélange porté 75 minutes à 37°					
Globules rouges do mouton (q. s. pour teinte 8 diluée au vol. de 0cc,8.....	0cc,8	0cc,8	0cc,8	0cc,8	0cc,8
Hémolyse (durée moyen. 20 à 30 m.)	Indice syphili-métrique	T=8	T=8	T=8	T=8

2° *Examen du liquide céphalo-rachidien.* — Dans les cas de syphilis méningée, le liquide céphalo-rachidien présente une modification qui peut être décelée par la méthode de Vernes.

Le liquide prélevé par ponction lombaire est employé à la dose de 1cc,6, sans chauffage préalable. Pour éviter un trop grand volume, la dose de sérum de porc nécessaire n'est pas diluée. La réaction est conduite de la même façon que pour le sérum sanguin.

III. — Lecture et interprétation des résultats.

L'hémolyse que l'on constate est représentée en chiffre par le numéro de teinte correspondant de l'échelle colorimétrique. Toute l'expérience est réglée pour que le sérum normal donne la teinte 8 et qu'une hémolyse incomplète ou nulle caractérise le sérum syphilitique.

La dissolution partielle des globules rouges donne lieu à des teintes intermédiaires, entre le 0 et le 8, qui constituent, avec les 2 teintes extrêmes, une suite d'indices syphilimétriques.

Ces indices déterminés fréquemment pour un même malade et portés sur un graphique, figurent une courbe dont l'allure a la plus grande importance.

En effet, un résultat isolé n'a qu'une valeur momentanée, il n'indique que l'intensité de l'infection au moment de sa détermination [max. teinte 0, nulle teinte 8 (sérum normal)], mais seule, la courbe construite d'après des examens répétés peut renseigner d'une façon certaine sur la nature, l'évolution de l'infection et sur sa résistance au traitement.

Laboratoire de Syphiligraphie du Ministère de l'Intérieur. Paris

---

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Recherches sur le spectre des lignes du titane et sur ses applications; A. de GRAMONT (*C. R.*, t. **166**, p. 94; 1.1918). — Poursuivant les études précédemment exposées (*Bull.* (4), t. **15**, p. 352), l'auteur a reconnu au spectrographe, les raies ultimes de métaux tels que Ti, Zr, Va, etc..., en soumettant le mélange des oxydes supérieurs et de carbonates alcalins à l'étincelle condensée, ou en faisant jaillir l'étincelle entre 2 fragments d'aciers contenant ces métaux. Par exemple, avec une série d'aciers au Ti on peut établir une échelle de présence de raies permettant des déterminations quantitatives. Divers micas, fondus avec CO^3Na^2 ont fourni des spectres où l'on retrouve les raies de Fe et de Ti.

R. FABRE.

Sur l'action du chlorure de fumaryle sur l'acide fumarique; G. C. A. VAN DORP et **P. J. MONTAGNE** (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **37**, p. 294-301; 6.1918). — Lorsqu'on chauffe, vers 165°, un mélange équimol. d'ac. fumarique et de chlorure de fumaryle, puis qu'on fait réagir l'aniline sur la solution benzénique du produit formé, on obtient de l'*ac. maléinanilique*, crist. (alcool) F. 185°, de l'*ac. fumaranilique*, crist. (eau) F. 235°, et de la *fumardianilide*, crist. (ac. acétique), F. 309°. La réaction du chlorure de fumaryle sur l'ac. fumarique doit donc donner des anhydrides fumarique et maléique ou des chlorures anhydrides mixtes.

P. CARRÉ.

Etude sur la stabilité des systèmes cycliques; J. BOESEKEN, M. DE GROOT et **W. Van LOOKEREN CAMPAGNE** (*R. tr. ch. P. B.*, t. **37**, p. 255-265; 5.1918). — Le cyclohexène et le cyclohexadiène sont des corps moins stables que le benzène et que le cyclohexane; en effet, lorsqu'on les chauffe à 180°, dans un courant

de CO^2, avec Ni finement divisé, ils sont transformés en C^6H^6 et C^6H^{12}, selon les équations : $3C^6H^{10} = 2C^6H^{12} + C^6H^6$, et $3C^6H^8 = C^6H^{12} + 2C^6H^6$. Les considérations thermochimiques permettaient de prévoir ce résultat. Les mêmes transformations se produisent à la T ordinaire, en présence de Pt. Le noyau du cyclobutane, qui est ouvert par l'action de H à 180°, en présence de Ni, paraît devenir plus stable par la substitution ; c'est ainsi que le pinane que l'on peut envisager comme un cyclobutane tétrasubstitué n'est pas altéré dans ces conditions ; l'ac. cyclobutane-dicarbonique, l'ac. cyclobutane-carbonique, l'amide de ce dernier, la cyclobutylamine et le cyclobutanol sont stables envers H, à 25°, et en présence de Pt. P. CARRÉ.

Phényluréthanes d'alcools terpéniques et de phénols ; F. WEEHUIZEN (*R. tr. ch. P. B.*, t. **37**, p. 266-269 ; 6.1918). — L'auteur conseille de préparer les phényluréthanes en opérant au sein de la fraction 170-200° du pétrole, à l'ébullition ; la phényluréthane crist. par refroidissement. Il a ainsi préparé les *phényluréthanes* : de l'*o-crésol*, F. 141° ; du *m-crésol*, P. 121-122°, du *p-crésol*, F. 112-113° ; du *thymol*, F. 106-107°, du *menthol*, F. 111-112° ; du *bornéol*, F. 137-138° ; de l'*eugénol*, F. 95°. En appliquant la méthode à un mélange de camphre et de bornéol on arrive facilement à séparer ce dernier sous la forme de phényluréthane.

P. CARRÉ.

L'action de l'hydrate d'hydrazine sur le cyanotétrazol ; J. LIFSCHITZ et **W. F. DONATH** (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **37**, p. 270-293 ; 6.1918). — Le cyanotétrazol $CN-CN^4H$, s'obtient en faisant réagir N^3H sur l'hydrate d'hydrazine ; le R' est d'autant plus élevé que l'on opère en solution plus diluée de N^3H, il se forme toujours en même temps du bistétrazol et de la tétrazolcarbonamide ; la réaction est ralentie par l'action de la lumière ultra-violette. Lorsqu'on traite le cyanotétrazol par une sol. alcool. d'hydrate d'hydrazine, à froid, on obtient le sel d'hydrazine du bistétrazol et une substance blanche, F. 276° (déc.) qui paraît être le *sel d'hydrazine de la tétrazolcarbohydrazidine* $N^2H^4.HN^4C.C(NH^2)=N.NH^2$ ou $N^2H^4.HN^4C.C(:NH).NH.NH^2$; en effet, après élimination de l'hydrazine, cette substance réagit sur NO^2H pour donner du bistétrazol $HN^4.C.CN^4H$, elle réagit sur les aldéhydes pour former un *dér. benzylidénique* $HN^4C.C(:NH)\ NH.N=CH.C^6H^5$, aig. (alcool) F. 248°, un *dér. anisylidénique*, aig. F. 252° et un *dér. p-nitrobenzylidénique*, F. 240° ; par ébullition avec un excès d'hydrate d'hydrazine alcoolique elle est transformée en *ditétra-*

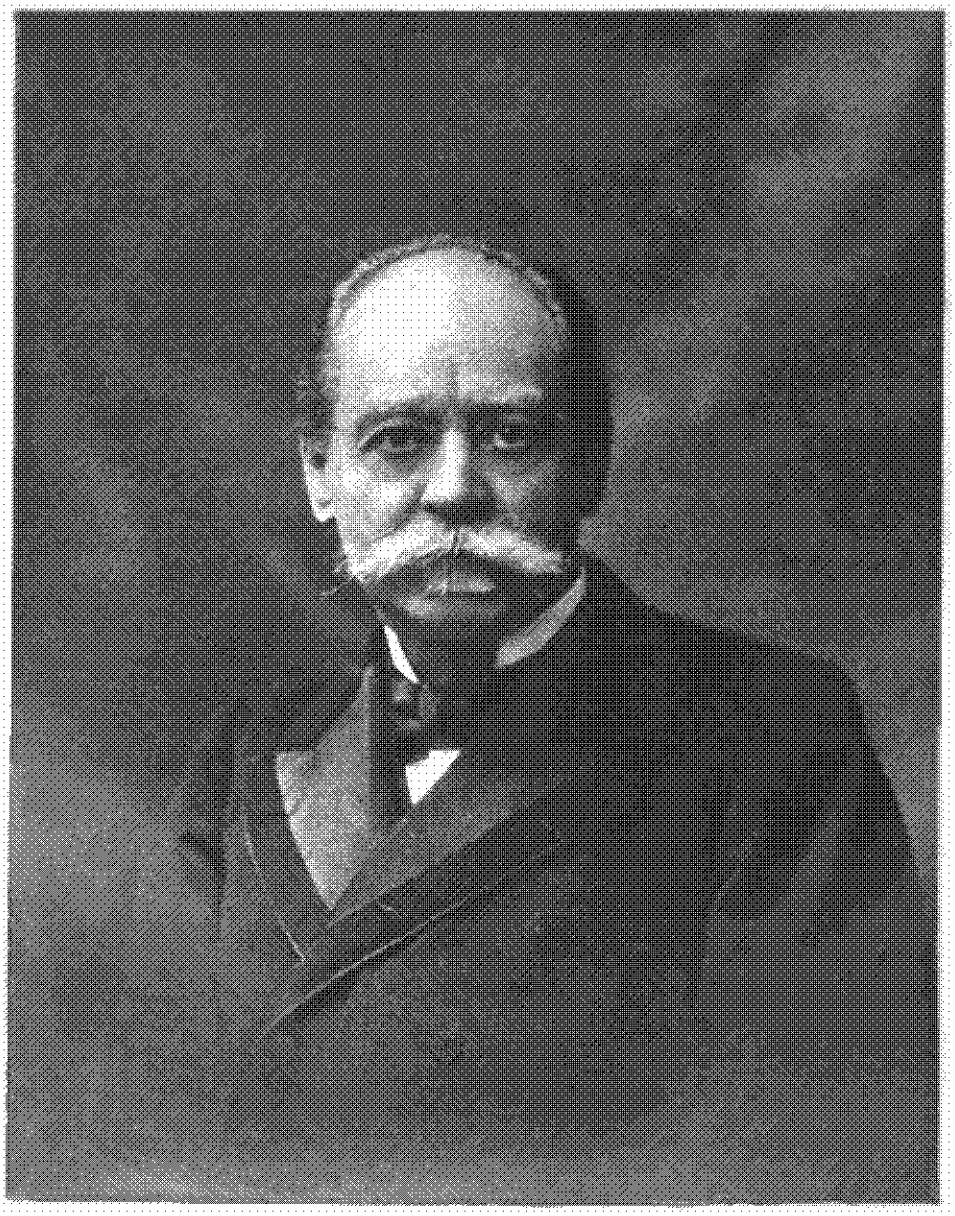
zyldihydrotétrazine $HN^4C.C\begin{matrix}NH-NH\\N\text{——}N\end{matrix}C.CN^4H + 2H^2O$, crist., *sel de K* $C^4H^2N^{12}K^2$, insol. eau, *sels de Ba et de Ag*, insol. eau, *éther éthylique* (obtenu par sel d'Ag + C^2H^5I) $C^8H^{12}N^{12} + 2C^2H^5OH$, tables jaunes (alcool) ; la ditétrazyldihydrotétrazine se forme avec un R^4 plus élevé lorsqu'on soumet directement à l'ébullition la sol. alcool. d'hydrate d'hydrazine avec le cyanotétrazol. L'oxydation de la ditétrazyldihydrotétrazine par NO^2H ou par l'azotite d'éthyle fournit la *ditétrazyltétrazine* $HN^4C.C\begin{matrix}N-N\\N=N\end{matrix}C.N^4H + 2H^2O$, crist. rouge carmin (alcool) ; *sel de Na* $C^4N^{12}Na^2 + 2H^2O$, existe sous 2 formes en crist. jaunes et en crist. violets ; *sel de K*, existe également sous 2 variétés jaune et violette ; *sel de Ba*, $C^4N^{12}Ba + 2H^2O$, existe sous 2 formes qui n'ont pu être séparées, détone par la chaleur ; *sel d'Ag*, masse crist. violette ; *éther éthylique*, crist. rouges ; *sel d'Am*, poudre microcrist. rouge violette F. 275° ; *sel d'hydrazine*, crist. rouge violet, décolorés à 190°, F. vers 210°. La ditétrazyltétrazine est facilement réduite en ditétrazyldihydrotétrazine par ébullition avec une solution alcoolique d'hydrazine ou de NH^3. P. CARRÉ.

Une modification de la réaction de Seliwanoff; F. WEEHNIZEN (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **37**, p. 302-303 ; 6.1918). — On sait que la réaction de Seliwanoff avec HCl et la résorcine est causée par l'oxyméthylfurfurol qui se forme aux dépens d'hexoses lors de l'action des acides. D'autre part, l'oxyméthylfurol étant déc. en ac. formique et ac. lévulique quand on le chauffe avec HCl aqueux, on conçoit que la réaction donne parfois des résultats incertains. On obtient une réaction très régulière en opérant avec une solution de HCl gazeux dans l'alcool absolu, et à froid. P. CARRÉ.

Influence des sels métalliques sur la germination en présence de calcium ; L. MAQUENNE et E. DEMOUSSY (*C. R.*, t. **166**, p. 89 ; 1.1918). — La présence d'un sel quelconque, en proport. voisine de sa dose nuisible dans H^2O pure, gêne et amoindrit l'action favorable qu'exerce Ca lorsqu'il est seul ; les métaux actifs paraissent plus toxiques en présence de Ca que dans H^2O pure et fonctionnent, au cours de la germination, comme antagonistes de Ca. R. FABRE.

Le Gérant : G. RÉMOND.

Paris. — Imp. Pacl Dupont (Cl.). — 12.12.1918.



CH. TANRET
1847-1917

NOTICE

SUR LA VIE ET LES TRAVAUX

DE

CHARLES TANRET

(1847—1917)

Par M. G. ANDRÉ

Si l'on avait la prétention de juger la valeur d'un homme d'après la longueur des parchemins dont il est le titulaire ou d'après le nombre des positions officielles qu'il a occupées, celui dont nous déplorons aujourd'hui la perte tiendrait, à coup sûr, une bien petite place parmi les chimistes français.

A un amour profond de la recherche scientifique, à une sagacité remarquable et à une énergie peu commune, s'ajoutaient chez lui les qualités d'un expérimentateur hors ligne acquises à force de labeur et de persévérance. C'est ainsi qu'il s'est imposé à l'estime et à l'admiration de tous par la beauté de ses travaux et qu'il a contribué pour une large part à étendre la renommée de notre science française, en dehors de toute considération de personnes ou d'école.

Tel a été Ch. Tanret que la mort a frappé en pleine vigueur intellectuelle.

Si l'on voulait trouver une preuve manifeste de sa droiture et de la puissance de son œuvre, il faudrait la chercher dans l'expression unanime des regrets que sa disparition a causés.

D'ailleurs, les qualités de l'homme n'étaient pas moindres que celles du savant. Tanret ne fut pas seulement un chimiste de premier ordre. Bon et généreux sans compter, il ouvrait sa main,

ou plutôt son cœur, pour secourir une infortune ou récompenser un travailleur, en souvenir des heures pénibles qu'il avait connues à ses débuts.

Tanret fut un de nos collègues les plus assidus aux séances de la Société, dont il fit partie pendant trente-sept ans et dont il fut le président en 1897. Il aimait à nous exposer ses recherches en s'exprimant dans un langage à la fois familier et précis, empreint de sincérité et de conviction, et il dépensait à les décrire une ardeur que les progrès de l'âge n'avait pas affaiblie. Dans les discussions qui suivaient l'exposé d'un travail, il intervenait fréquemment, soit pour appuyer, soit pour combattre telle opinion émise. Le ton un peu farouche de ses répliques surprenait parfois ceux qui le connaissaient mal. Il n'était cependant poussé par aucun sentiment de malveillance, mais il professait par-dessus tout l'amour de la vérité et le désir de la servir. Tanret s'était formé tout seul ; travailleur acharné, il avait conquis sa réputation en dehors des situations officielles qu'il ne voulut jamais briguer. Son titre de Pharmacien de première classe, le seul qu'il ait ambitionné, lui était particulièrement cher. Notre science, d'ailleurs, n'a-t-elle pas été fondée en grande partie par des pharmaciens? La liste serait longue et glorieuse des pharmaciens de toutes les nations auxquels la chimie est redevable des plus précieuses découvertes.

La rude franchise de Tanret s'accommodait mal de certaines délicatesses de langage auxquelles son honnêteté foncière refusait de s'associer. Il y a déjà bien longtemps, candidat, un peu malgré lui, à l'Académie de médecine où sa place était cependant marquée, il fit à un membre distingué de la noble compagnie, lui reprochant de tenir *boutique*, telle réponse qui ne fut pas de nature à lui concilier les voix de ceux qui attendent, en général, plus de souplesse de la part des candidats. Ils avaient aussi tenu *boutique* ces deux remarquables praticiens, *membres de l'Institut*, dont les noms étaient inscrits, naguère encore, sur la devanture d'un magasin de produits chimiques, situé en plein quartier latin, et très connu de tous nos collègues.

Peut-être est-il regrettable que, pour le plus grand bien de la Science et de l'éducation des jeunes, Tanret n'ait jamais voulu conquérir de grades universitaires et occuper un poste dans un de nos enseignements officiels. Sollicité à cet égard par nos Maîtres les plus éminents, il refusa toujours. Entraîneur incomparable, il aurait soumis ses élèves à la discipline rigoureuse qu'il s'imposait à lui-même dans l'expérimentation. Mais son esprit

était trop indépendant pour se plier aux exigences des programmes. Il pressentait qu'il eût été maintes fois dans l'obligation d'abdiquer quelque peu sa liberté en vue d'éviter les froissements.

Il se dérobait, par suite d'une modestie excessive, devant certaines démonstrations qui semblaient très naturelles aux yeux de ses amis. A l'occasion du quarantième anniversaire de la publication de sa première note à l'Académie des sciences, quelques-uns de ceux-ci avaient projeté de lui offrir, au cours d'une fête intime, un souvenir qui eût évoqué pour lui cette date lointaine et qui eût été pour nous un témoignage de notre estime et de notre admiration. Mais Tanret refusa ; il ne voulait pas qu'on parlât de sa personne, même de façon discrète.

Au reste, l'histoire de sa vie, retracée à grands traits, est un exemple frappant de ce que peut fournir la puissance du travail unie à l'énergie dans la volonté.

Le savant, l'homme privé, le citoyen étaient chez lui à la même hauteur.

Charles-Joseph Tanret était né à Joinville (Haute-Marne) le 10 août 1847. Fils d'un commerçant peu fortuné, il fit à Langres ses études classiques.

Une rencontre fortuite avec un pharmacien de sa ville natale, à propos de l'achat de produits photographiques, décida de sa carrière. C'est ainsi qu'il entra comme stagiaire dans la modeste officine de M. Antoine. Celui-ci préférait de beaucoup la vie au grand air à l'existence sédentaire que lui imposaient ses fonctions. La pêche et les excursions botaniques étaient ses plaisirs favoris. Le jeune stagiaire, abandonné à lui-même et trouvant dans l'examen journalier des substances nombreuses qu'il avait sous sa main des sujets variés d'étude capables de satisfaire la curiosité de son esprit, prenait souvent des initiatives hardies. Au bout de peu de temps, il avait acquis des connaissances étendues en chimie et en botanique grâce au goût des herborisations que lui avait communiqué son patron. Aussi fut-il reçu, en 1868, interne des hôpitaux de Paris.

Ardent patriote, il se démit de ses fonctions lorsque, deux ans après, la guerre éclata. Il s'engagea dans un bataillon de chasseurs à pied et fit le coup de feu sous les murs de la Capitale assiégée. Après la cessation des hostilités, il concourut de nouveau pour l'internat et y fut reçu le second.

Pendant ses années d'études, il fut moins assidu aux cours de l'Ecole de Pharmacie qu'à ceux du Collège de France où profes-

saient alors Balard et Berthelot. Il aurait vivement désiré entrer dans le laboratoire de l'illustre fondateur de la synthèse chimique; malheureusement il dut renoncer à ce projet, car il était sans fortune et il lui fallait vivre d'abord.

La publication de son premier travail date de l'année 1872 : une thèse qu'il soutint à l'Ecole de Pharmacie sur l'*albumine* pour la recherche de laquelle il préconisait l'emploi d'un nouveau réactif, extrêmement sensible, l'iodomercurate de potassium en solution acétique.

Cette même année, il s'établit à Troyes où il fonda une pharmacie. La clientèle, peu nombreuse, lui laissait des loisirs qu'il employait à lire les Comptes rendus de l'Académie des sciences et les Annales de Chimie et de Physique que lui prêtait la riche bibliothèque de la ville.

Plein d'enthousiasme et désireux de mettre à profit les enseignements qui découlaient de ses lectures, il fit, en 1875, sa première belle découverte en isolant, à l'état de pureté, l'ergotinine contenue dans l'ergot de seigle. Peu après, il isolait de l'écorce de grenadier quatre alcaloïdes nouveaux. Mais la matière première était coûteuse, le rendement faible. Les dépenses du jeune pharmacien grossissaient de ce fait qu'il se rendait assez fréquemment à Paris, dans le laboratoire de Berthelot, pour y analyser les produits nouveaux qu'il venait de découvrir et pour y puiser des conseils.

Fort heureusement pour lui, l'ergotinine et la pelletiérine, expérimentées par plusieurs médecins des hôpitaux de Paris, s'annonçaient comme des médicaments de premier ordre, grâce à leur action physiologique, toujours contrôlable, puisqu'il s'agissait de substances bien définies.

Cette ardeur au travail, cette confiance dans l'avenir portèrent leurs fruits. En 1879, Tanret obtenait à l'Académie des Sciences le prix Barbier. Plusieurs médecins en renom qui s'intéressaient particulièrement aux nouveaux alcaloïdes sortis des mains du jeune chimiste, devinant que ce travailleur ne pouvait manquer de donner une suite brillante à ces premières recherches, l'engagèrent à quitter la province et à venir se fixer à Paris.

Les débuts furent pénibles. Dans un petit rez-de-chaussée de la rue Denfert-Rochereau, il préparait pendant la matinée les alcaloïdes auxquels il demandait le pain quotidien. L'après-midi, il se rendait au laboratoire de Berthelot. C'est là qu'il se perfectionna en analyse et qu'il contracta, grâce à la loyauté de son caractère, les amitiés fidèles qui devaient le suivre dans la vie et qui ne se

démentirent jamais. Il y acheva ses travaux sur l'ergotinine et la pelletiérine et publia, en collaboration avec M. Villiers, un travail sur une matière sucrée retirée des feuilles du noyer, que ces auteurs reconnurent être identique à l'inosite musculaire.

L'année suivante, Tanret se rendit acquéreur d'une pharmacie sise au coin de la rue de Sèze et du boulevard de la Madeleine. Les soucis de sa nouvelle clientèle ne lui firent cependant pas abandonner la science : loin de là. Bien qu'il fût assez mal outillé et ne disposât, à côté de son officine, que de pièces petites et obscures, il dirigea ses recherches à la fois vers la connaissance de principes immédiats nouveaux (waldivine, convallamarine, vincétoxine, etc.) et vers certaines questions d'intérêt pharmaceutique (sels solubles de caféine, terpinol). Un jour, entraîné par son ardeur au travail, il chauffe dans des bouteilles à champagne du glucose et de l'ammoniaque. Une violente explosion se produisit qui faillit lui faire perdre la vue. On conçoit quelle dut être l'émotion des clients et celle des voisins habitués à trouver dans l'officine d'un pharmacien le calme et le soulagement de leurs misères.

Enfin, en 1886, il abandonne la pharmacie de détail et se consacre exclusivement à la Science, assuré de trouver les moyens de vivre une existence modeste, mais indépendante, dans la préparation de l'ergotinine et de la pelletiérine.

Il s'établit dans un rez-de-chaussée de la rue d'Alger. Là, pour la première fois, il était vraiment chez lui. Que l'on se figure un local exigu, mal éclairé sur une rue étroite, composé d'une pièce principale dont une table encombrée de flacons constituait le mobilier presque unique et l'on aura une idée, bien imparfaite, de ce laboratoire d'où sortirent, pendant près de vingt ans, les travaux les plus remarquables de notre ami. C'était un véritable cabinet d'alchimiste ; son aspect, peu séduisant, évoquait les installations primitives, et indignes d'un grand pays, d'où les Claude Bernard et les Pasteur avaient fait jaillir tant de merveilles.

Une occasion se présenta bientôt où ceux qui aiment la Science allaient pouvoir admirer les produits sortis du Laboratoire de Ch. Tanret. A l'exposition de 1889, notre ami rassembla dans une vitrine du Champ de Mars la majeure partie du fruit de ses découvertes. Il fut classé le premier de sa section par le Jury international des récompenses et reçut à cette occasion la croix de la Légion d'honneur. De cette distinction il était fier, car il ne la devait qu'à son seul travail. Il n'en voulut jamais d'autres ; à l'époque du cinquantenaire de notre Société il fut proposé pour la

rosette d'officier, mais il déclina vivement l'offre qui lui était faite, mettant au contraire en avant les noms de quelques-uns de ses amis qui lui paraissaient avoir été oubliés ou méconnus.

Un grand malheur devait, hélas, le frapper ! Il perdit en 1900 la compagne de sa vie, celle qui l'avait aidé et soutenu dans les heures pénibles du début et dans les déboires inévitables de l'existence quotidienne, enlevée en quelques jours à son affection. Cette perte cruelle le terrassa. Mais un homme comme lui, trempé aux sources du travail et de la Foi, comprima sa douleur et, reprenant sa carrière de chercheur, il publiait bientôt des travaux de tout premier ordre. Il suffit de citer ceux qui se rapportent à la composition complète de la manne et, surtout, aux transformations des sucres à multirotation.

En 1907, il abandonne son laboratoire de la rue d'Alger et s'installe rue du Commandant-Rivière dans un local plus vaste et mieux éclairé. Son activité se manifeste par la découverte, dans l'ergot de seigle, d'une base sulfurée : l'ergothionéine. Peu après, il décrit une nouvelle forme d'amidon soluble et aborde la question de la pluralité des amidons. Mais ce travail devait être le dernier : il le poursuivait au moment même où la guerre éclata.

Aimant son pays par-dessus tout, il chercha alors à se rendre utile à la Défense nationale. Dès le mois d'août 1914, il s'occupa d'expédier au Service de santé tous les produits de quelque utilité qu'il possédait en réserve : chloroforme, teinture d'iode, etc., dont il confectionna un nombre énorme de flacons. Il s'ingénie à trouver un procédé d'imperméabilisation des tissus et va même jusqu'à Bordeaux pour faire connaître ce procédé. A l'annonce de l'emploi par nos ennemis des gaz asphyxiants, il imagine dès les premiers jours de mai 1915, son coton *antichlore* qu'il fait distribuer par milliers de paquets à nos soldats.

Si sa vigueur physique baissait, sa force morale demeurait intacte. Lorsque les angoisses du moment lui laissaient un peu de répit, il reprenait l'étude de quelques-uns de ses sujets favoris. Jamais dans ce laboratoire, maintenant désert, on ne le vit inoccupé.

Cependant, au début du mois d'avril 1916, il ressentit les premières atteintes du mal qui devait le terrasser l'année suivante.

A peu près remis, après une première crise, il alla pendant l'été chercher quelque repos dans la villa qu'il possédait à Sèvres depuis longtemps. Tous ceux qui ont eu la bonne fortune de lui rendre visite savent avec quel charme il savait faire les honneurs de sa maison. Aimant les plantes, il se plaisait à offrir les meil-

leurs produits de son jardin. C'est là, dans les causeries familières, que l'on pouvait apprécier le mieux sa bonté et sa générosité. Si, dans les conversations habituelles, il s'entretenait plus volontiers des choses de la chimie — et il excellait alors à raconter maintes anecdotes de sa vie intime de savant — il ne dédaignait pas de sortir du domaine de la science. On était alors frappé des connaissances étendues qu'il possédait sur nos classiques et sur notre histoire, et des réflexions profondes que lui avait suggérées la lecture de tel chef-d'œuvre. Les souvenirs que lui avaient laissés ses études premières reparaissaient en foule.

Au début de 1917, la maladie se montra de nouveau et ses progrès furent rapides. Mais Tanret voulait travailler et lutter jusqu'au bout. La veille même de sa mort, il fit encore une apparition à son laboratoire ; mais ce devait être la dernière. Il s'éteignit doucement quelques heures après, le 29 juillet. Ses obsèques furent très simples. Selon sa volonté formelle, aucun discours n'y fut prononcé. Quelques amis l'accompagnèrent au cimetière ; beaucoup d'autres qui auraient désiré lui témoigner cette dernière marque d'affection en furent empêchés en raison de leurs occupations dans les circonstances actuelles.

Bien que des chagrins inévitables aient assombri certaines périodes de son existence, on a l'intuition que Ch. Tanret fut un homme heureux.

Jamais on ne put soupçonner chez lui trace de jalousie ou d'envie ; les succès que remportaient ses amis il s'en réjouissait comme s'il les avait lui-même obtenus. Il possédait au plus profond de son cœur le sentiment de la famille, l'amour de la Science, la fidélité dans l'amitié et cet idéal qu'il trouvait dans la pensée de l'Au-delà.

Tous ceux qui ont approché Ch. Tanret garderont de cette belle figure de savant un souvenir ineffaçable en reconnaissance des travaux dont il a embelli la Science française.

On peut, semble-t-il, classer les travaux de Tanret sous quatre chapitres principaux : 1° *Travaux d'ordre pharmaceutique ;* 2° *Travaux sur les alcaloïdes et les glucosides* ; 3° *Travaux sur les matières sucrées et les hydrates de carbone ;* 4° *Travaux de chimie organique et de chimie générale.*

Il était naturel que notre très regretté collègue se livrât d'abord à des recherches susceptibles de présenter des applications pharmaceutiques ou de résoudre quelques-unes des questions qui se

posent à chaque instant dans l'exercice de la profession du pharmacien. En fait, on ne saurait, ainsi qu'il arrive presque toujours dans la carrière d'un homme de science, délimiter exactement les travaux de telle ou telle nature.

Tanret, qui a enrichi le domaine des matières sucrées de si belles acquisitions, a été directement appelé à marcher dans cette voie parce qu'il rencontrait ces matières au cours des manipulations qui devaient lui fournir les alcaloïdes et les glucosides extraits par lui du monde végétal. Ses travaux sur les alcaloïdes et sur les matières sucrées sont, pour cette raison, presque toujours contemporains; de même que tel travail de chimie générale est la préface de telle étude particulière de la chimie des sucres.

1° Travaux d'ordre pharmaceutique.

La thèse de Ch. Tanret, pour l'obtention du diplôme de pharmacien de 1re classe (1872), se rapporte à l'étude de l'*albumine*. Il y traite de l'histoire de cette substance, de sa constitution, telle qu'elle était admise à cette époque et, surtout, de sa recherche et de son dosage au point de vue pratique, c'est-à-dire au point de vue de la clinique.

Si les sels de mercure solubles précipitent l'albumine, ils peuvent également précipiter l'urée. Mais l'iodure double de mercure et de potassium, en solution très acide, ne précipite que l'albumine. Tanret donne la formule d'un réactif contenant le sel double fortement acidulé d'acide acétique, précaution qui dispense de l'addition de cet acide à chaque recherche. Ce réactif, qui porte d'ailleurs son nom, est d'une extrême sensibilité; il ne nécessite pas l'emploi de la chaleur, et le précipité formé est insoluble dans un excès. On peut doser aisément l'albumine à l'aide de ce même réactif, avec une approximation très satisfaisante, au lit même du malade.

Dans une note publiée plus de vingt ans après (1893), il fait une étude critique de la précipitation des alcaloïdes par les réactifs à base d'iodomercurate de potassium et d'iodure ioduré de potassium, et il revient sur l'emploi du premier de ces réactifs dans le cas de l'albumine.

— Il indique (1878) un procédé nouveau de *recherche du sucre dans les urines faiblement sucrées* utilisant, pour précipiter les corps qui gênent la réduction par la liqueur cupro-potassique, le nitrate acide de mercure. On élimine l'excès de mercure par la

soude ou la potasse. Dans la liqueur filtrée, on peut alors doser le sucre avec autant de facilité que de précision. Cette méthode a été reprise ultérieurement par de nombreux physiologistes dans leurs recherches sur les liquides organiques.

— Un des travaux les plus intéressants de Tanret sur la thérapeutique et la pharmacie pratiques a trait à l'obtention des *sels solubles de caféine* (1881). Ses recherches furent entreprises en vue de préparer des solutions de caféine aussi concentrées que possible, utilisables en injections hypodermiques. La caféine est peu soluble dans l'eau, ses propriétés basiques sont très faibles, elle ne neutralise pas les acides organiques. Elle fournit, avec les acides minéraux, des sels définis, mais peu stables, que l'eau décompose. Au contraire, en présence du benzoate, du cinnamate et du salicylate de soude, la caféine forme des sels doubles très solubles et très riches en alcaloïde. Toutefois, ces combinaisons sont peu stables puisque ces sels doubles abandonnent au chloroforme toute la caféine qu'ils renferment. Il est facile, avec le benzoate et le cinnamate de soude, d'obtenir des solutions renfermant, par centimètre cube, vingt centigrammes de caféine. Cette solubilisation de la caféine rend, comme on le sait, d'immenses services à la thérapeutique.

— Mentionnons encore ses recherches sur la *digitaline cristallisée* (1875), sur la *petite ciguë* (1882), sur les *extraits de quinquina* (1883), ainsi qu'une étude critique (1883) sur la *Pharmacopée des Etats-Unis*.

2° Travaux sur les alcaloïdes et sur les glucosides.

C'est dans cette branche de la science chimique que se révèle surtout le talent de Ch. Tanret comme expérimentateur. Nul n'ignore les difficultés, presque insurmontables parfois, que présente l'isolement d'un principe végétal dont le poids est, le plus souvent, minime par rapport au poids total des tissus qui le contiennent et pour lequel il s'agit de trouver un dissolvant capable de l'enlever du milieu complexe où il est engagé. Sans doute, de nombreux alcaloïdes et glucosides avaient été retirés d'une foule de végétaux antérieurement aux travaux de notre regretté collègue. Mais, dans des cas particulièrement difficiles, il sut triompher des obstacles : la découverte de l'*ergotinine* et celle de la *pelletiérine*, pour ne citer que les deux plus importants des principes immédiats auxquels il attacha son nom, sont là pour l'attester.

En 1875, il annonça à l'Académie des sciences la découverte de l'*ergotinine*. Avant lui, et dès l'année 1831, des recherches avaient été entreprises pour connaître la nature du principe immédiat de l'ergot de seigle. Certains expérimentateurs avaient retiré de ce champignon un grand nombre de substances parmi lesquelles figuraient naturellement celles que l'on rencontre dans la plupart des végétaux : matières sucrées, grasses, résineuses, basiques (ammoniaque et triméthylamine), acides, etc., ainsi que quelques substances nouvelles mal définies. Tanret traite l'ergot de seigle bien pulvérisé par l'alcool à 95°, additionne la liqueur de soude jusqu'à réaction franchement alcaline et la distille. Le résidu est agité avec de l'éther, celui-ci ensuite avec de l'eau qui se colore fortement.

La liqueur éthérée, peu colorée, est mise au contact d'acide citrique lequel se combine à l'alcaloïde. Le citrate formé est décomposé par le carbonate de potasse en présence d'une grande quantité d'éther qui dissout l'alcaloïde mis en liberté. Cette solution éthérée d'ergotinine est décolorée par le noir et distillée. L'ergotinine est ensuite purifiée au moyen de l'alcool bouillant ; 1 kgr d'ergot ne fournit guère que $0^{gr},30$ de cristaux. Une partie du résidu refuse de cristalliser ; elle l'emporte sur l'autre. Cette *ergotinine amorphe* ne semble être qu'une modification moléculaire du corps cristallisé, celui-ci se transformant facilement sous l'influence de la lumière et de la chaleur en la modification amorphe. Cette dernière ne possède pas de caractères certains de pureté : aussi les analyses n'ont-elles porté que sur le corps cristallisé, auquel Tanret attribua la formule $C^{35}H^{40}Az^{4}O^{6}$. Cette substance cristallise en fines aiguilles prismatiques, blanches, mais qui se colorent rapidement à la lumière, surtout lorsqu'elles sont en solution dans l'alcool. L'ergotinine est dextrogyre et son pouvoir rotatoire est le plus élevé connu parmi les matières organiques. C'est une base faible ; les acides lactique, acétique, formique, citrique sont ceux qui la dissolvent le mieux. Avec les acides minéraux elle forme des sels peu solubles et incristallisables. La plupart des réactifs des alcaloïdes précipitent ses solutions acides.

Quelques années après la publication de ce travail, on voulut, à l'étranger (1885), substituer le nom de *cornutine* à celui d'ergotinine. Tanret protesta et montra que la prétendue cornutine de Kobert n'était que de l'ergotinine impure. Il dut encore, en 1894, faire entendre de nouvelles protestations à ce sujet.

En 1906, à la suite d'un travail publié sur l'ergotinine par deux

chimistes anglais, il fut amené à rectifier la formule qu'il avait d'abord proposée pour cette substance. Mais il critique l'évaluation faite par les auteurs du poids moléculaire de l'alcaloïde en employant comme liquide cryoscopique le phénol, car le phénol forme une combinaison avec l'ergotinine. Il rejette donc la formule proposée par les auteurs anglais $C^{28}H^{32}O^{4}Az^{4}$ et admet la suivante $C^{35}H^{40}Az^{5}O^{5}$. A cette occasion, il est encore obligé de protester contre la dénomination d'*ergotoxine* que l'on voulait substituer à celle d'*ergotinine amorphe*.

— Poursuivant ses recherches sur l'ergot de seigle, Tanret y découvre, en 1891, un principe immédiat nouveau. La présence de la cholestérine dans l'ergot avait été signalée dès 1868 par Ludwig. Or, il s'agit ici d'une substance qui se rapproche sans doute de la cholestérine, mais qui s'en éloigne cependant par diverses propriétés. Ce principe, Tanret le nomme *ergostérine*. Le rendement est faible; l'ergot n'en contient que 0.2 à 0.3 0/00. L'ergostérine cristallise en prismes monocliniques; l'auteur lui attribua d'abord la formule $C^{26}H^{40}O.H^{2}O$. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool et l'éther, plus soluble à chaud. Elle est lévogyre, fond à 152° et bout, dans le vide, à 185°. Elle s'oxyde lentement à l'air en se colorant; c'est un alcool monoatomique comme la cholestérine.

La réaction que donne l'ergostérine au contact de l'acide sulfurique et du chloroforme différencie nettement ce corps d'avec la cholestérine.

En 1908, Tanret reconnaît que l'ergostérine est accompagnée dans l'ergot par un corps cristallisé très voisin, lequel paraît se rencontrer aussi chez d'autres champignons. Ce nouveau corps reçoit le nom de *fongistérine*.

L'ergostérine, antérieurement décrite par lui, contient 1/9 du nouveau principe. La séparation de ces deux substances repose sur leur différence de solubilité dans l'éther, l'ergostérine étant la moins soluble. Voici quelles sont les caractéristiques de ces deux substances.

La formule de l'ergostérine est $C^{27}H^{42}O.H^{2}O$; elle ne perd qu'à 105° la molécule d'eau. L'ancienne formule, adoptée par l'auteur, $C^{26}H^{40}O.H^{2}O$ diffère à peine de la nouvelle; les anciennes analyses de l'ergostérine anhydre s'accordent également avec la formule $C^{27}H^{40}O$. L'ergostérine cristallise dans l'alcool à 95° en larges lamelles et dans l'éther, le chloroforme et l'acétone en fines aiguilles monocliniques, Elle est insoluble dans l'eau, lévogyre

($\alpha_D = -126°$ dans le chloroforme), elle fond à 165°; c'est un alcool monoatomique.

La fongistérine cristallise dans l'alcool à 95° avec une molécule d'eau $C^{25}H^{40}O.H^2O$, en lamelles monocliniques plus solubles que l'ergostérine dans les différents solvants. Elle est lévogyre ($\alpha_D = -22°$ dans le chloroforme), elle fond à 144°; c'est un alcool monoatomique plus oxydable que l'ergostérine.

La cholestérine animale, les cholestérines végétales ou *phytostérines*, l'ergostérine et la fongistérine possèdent certaines réactions colorées qui leur sont communes; d'autres réactions n'appartiennent, par contre, qu'à l'ergostérine et à la fongistérine. D'autres, enfin, sont particulières à ces deux dernières et sont assez nettes pour permettre de les caractériser.

Le seigle ergoté n'est pas la seule substance qui contienne de l'ergostérine et de la fongistérine. Il semble que ces matières soient bien plus répandues, car E. Gérard a trouvé, chez diverses familles de cryptogames, des cholestérines distinctes de la cholestérine animale et des cholestérines des végétaux supérieurs.

— Il semblait que, malgré sa complexité extrême, ce sujet de la composition de l'ergot de seigle fût définitivement épuisé. Mais Tanret, qui ne se contentait jamais des à peu près, y découvre encore, en 1909, une base nouvelle sulfurée, l'*ergothionéine*. Contenue dans la proportion de 1/1000, cette base a pour formule $C^9H^{15}Az^3O^2S.2H^2O$. Elle cristallise en prismes clinorhombiques, très solubles dans l'eau chaude, solubles à 20° dans 8.6 parties d'eau, assez solubles dans l'alcool faible, peu solubles dans l'alcool fort, insolubles dans l'éther, le chloroforme, le benzène. L'ergothionéine est dextrogyre, $\alpha_D = +110°$; elle fond vers 290° en se décomposant. C'est une base faible, monoacide. Ses sels sont généralement bien cristallisés; leurs acides se comportent vis-à-vis des indicateurs colorés comme s'ils étaient libres. Cette base forme avec l'iode plusieurs composés d'addition. (En 1911, Barger et Ewins montrèrent que l'ergothionéine est une *bétaïne* de la *thiolhistidine*.)

— La découverte de la *pelletiérine* suivit de près celle de l'ergotinine. Tanret donne de suite ce nom à l'alcaloïde qu'il venait d'extraire de la racine du grenadier, en l'honneur de Pelletier qui avait tant contribué à l'histoire de cette classe de composés. 1 kilogr. d'écorce sèche fournit 4 gr. de sulfate cristallisé.

Dans une série de publications (1878-1880), Tanret reconnut qu'il n'avait pas affaire à un corps unique, mais à une série de quatre bases. De celles-ci, deux sont déplacées de leurs sels par

le bicarbonate de soude (méthyl- et pseudopelletiérine), les deux autres ne le sont pas (pelletiérine et isopelletiérine).

La *méthylpelletiérine* $C^9H^{17}AzO$ est liquide et bout à 215°; elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Le pouvoir rotatoire de son chlorhydrate est $\alpha_D = +22°$.

La *pseudopelletiérine* est un corps qui cristallise avec 4 molécules d'eau, répondant à la formule $C^9H^{15}AzO.4H^2O$, perdant son eau de cristallisation par la chaleur. Elle bout à 246°, est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme. Inactive sur la lumière polarisée, fortement alcaline, elle fournit des sels bien cristallisés. Quant à la *pelletiérine*, elle est liquide, incolore si on l'a distillée dans un courant d'hydrogène. Elle absorbe rapidement l'oxygène. Sa densité est égale à 0,988; elle est peu soluble dans l'eau. Elle bout à 195° avec décomposition partielle et sa formule répond à $C^8H^{15}AzO$. Elle est lévogyre, et son sulfate a pour pouvoir rotatoire $\alpha_D = -30°$. L'*isopelletiérine* possède la même formule que la pelletiérine; ces deux bases sont isomères. C'est un alcali liquide, sans action sur la lumière polarisée. Sa solubilité dans l'eau et son point d'ébullition sont les mêmes que ceux de la pelletiérine. La pelletiérine et l'isopelletiérine constituent les principes tœnifuges de l'écorce de grenadier.

L'ergotinine avait manqué changer de nom; la pseudopelletiérine subit les mêmes assauts : certains voulurent l'appeler *granatonine*. Mais Tanret protesta de nouveau (1894) et obtint gain de cause.

— Passant sur ses recherches relatives à la *waldivine* extraite du *Simaba waldivia* (1880), nous arrivons à ses travaux sur la *vincétoxine* (1885). Ce glucoside qu'il a extrait de la racine du dompte-venin (*Vincetoxicum officinale*) existe sous deux modifications moléculaires : la vincétoxine *soluble* et la vincétoxine *insoluble*.

La vincétoxine *soluble* est incristallisable, soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool, le chloroforme; elle est insoluble dans l'éther. Ses solutions aqueuses se troublent par la chaleur et redeviennent limpides par refroidissement; elle est lévogyre. La vincétoxine *insoluble* est également incristallisable et sa couleur est jaunâtre; elle se dissout dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Bien qu'étant insoluble dans l'eau, elle s'y dissout cependant si on l'additionne de vincétoxine soluble qui est son dissolvant naturel. Elle est lévogyre. La vincétoxine est neutre, c'est un glu-

coside. Néanmoins l'iodure de potassium et de mercure, ainsi que l'iodure ioduré de potassium, précipitent la vincétoxine quoique cette substance ne soit pas un alcaloïde; mais la précipitation n'a lieu qu'en présence d'un acide minéral, ou de l'acide oxalique pour la vincétoxine insoluble.

— Les recherches de notre regretté collègue sur l'écorce d'oranges amères (1886) lui permettent d'isoler de cette écorce six principes immédiats, dont un seul, l'*hespéridine*, avait déjà été décrit.

1° Un acide faible, cristallisé, insipide, l'*acide hespérique* $C^{22}H^{28}O^{7}$;

2° et 3° Deux acides résineux, amers, très peu solubles dans l'eau froide;

4° Un glucoside cristallisable, à saveur amère qui, déshydraté, possède la même composition que celle de l'hespéridine, mais en diffère par des propriétés bien tranchées, c'est l'*isohespéridine* $C^{22}H^{26}O^{14}.5H^{2}O$; cette substance est lévogyre : $\alpha_D = -89°$;

5° Un glucoside amorphe, auquel l'écorce d'oranges doit surtout son amertume, soluble dans l'eau et l'alcool, l'*aurantiamarine*, dont la composition est très voisine de celle de l'hespéridine, sinon identique. C'est le dissolvant naturel des acides résineux et de l'hespéridine, insolubles à froid dans l'eau. Ce glucoside est lévogyre, $\alpha_D = -60°$.

6° L'*hespéridine*.

— La précipitation des glucosides par les sels neutres, suivie d'un traitement par des solvants appropriés est un mode de préparation que Tanret avait déjà indiqué à propos de l'obtention des vincitoxines et de l'aurantiamarine. Ce procédé est susceptible d'être généralisé (1894). Appliqué aux ramilles de sapin, il a permis d'obtenir un glucoside, la *picéine* (3 gr. par kgr. de ramilles prélevées au mois de février). Ce corps cristallise avec 1 molécule d'eau $C^{14}H^{18}O^{7}.H^{2}O$; il cristallise anhydre dans l'alcool absolu, il est insoluble dans l'éther et le chloroforme. Lévogyre, il fond à 194°.

Bien que peu soluble dans l'eau froide, la picéine s'y dissout néanmoins abondamment en présence des glucosides amorphes qui l'accompagnent dans les feuilles d'*Epicéa*. Soumise à l'action de l'émulsine ou des acides étendus, la picéine se dédouble en *picéol* $C^{8}H^{8}O^{2}$ et glucose.

La picéine donne un éther tétracétique.

Le picéol cristallise dans l'eau en fines aiguilles; il est peu soluble dans ce liquide, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Il fond à 109°, se combine aux alcalis et à la baryte et forme des éthers avec les acides. C'est un phénol monoatomique. (M. Charon montrait, peu après, que ce corps était identique à la *p-oxyacétophénone*.)

3° Travaux sur les matières sucrées et les hydrates de carbone.

Nous citerons ces travaux par ordre chronologique; la plupart d'entre eux ont été entrepris à la suite des recherches sur les glucosides et d'une façon contemporaine.

Alors qu'il travaillait au laboratoire de Berthelot, Tanret, s'associant avec M. Villiers, fit l'étude d'une matière sucrée que ces auteurs retirèrent des feuilles du noyer (1877-1878). Contenue dans la proportion de 3 gr. par kgr. de feuilles, cette substance répond à la formule $C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$. Elle possède la composition de l'inosite. Mais comme elle paraissait avoir quelques propriétés différentes de celles de cet hydrate de carbone, les auteurs la nommèrent provisoirement *nucite*. Elle cristallise en prismes clinorhombiques, très solubles dans l'eau, surtout à chaud, insolubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Elle est inactive, non réductrice et non fermentescible. Oxydée par l'acide nitrique elle ne fournit ni acide mucique, ni acide oxalique. Peu après, les auteurs ayant comparé le sucre de noyer au sucre de frêne identifièrent ces deux substances. De plus, ces sucres sont également identiques avec l'inosite du suc musculaire et avec celle que l'on extrait des haricots verts. L'inosite semble donc être un sucre très répandu.

— L'étude des principes contenus dans l'écorce d'oranges amères conduisit Tanret à reprendre la question controversée de la nature des sucres provenant du dédoublement de l'*hespéridine* (1886). En fait, les auteurs qui se sont occupés de ce glucoside ont constaté qu'il se dédoublait en *hespérétine* et en un sucre qui, d'après les uns, aurait pour formule $C^{61}H^{14}O^6$ identique avec l'isodulcite, d'après les autres aurait pour formule $C^6H^{12}O^6$: ce serait un glucose. En réalité, le sucre formé dans ce dédoublement est un mélange de 1 p. d'isodulcite et 2 p. de glucose. Le dédoublement de l'hespéridine et celui de l'isohespéridine se produisant avec fixation d'eau (ce que l'on n'avait pas encore reconnu), la

formule de ces deux corps $C^{22}H^{26}O^{12}$, admise jusqu'ici, n'est pas exacte et doit être modifiée. Tanret propose les suivantes :

$C^{50}H^{60}O^{27}$ (hespéridine) $C^{50}H^{60}O^{27}.5H^2O$ (isohespéridine)

$$\underset{\text{Hespéridine.}}{C^{50}H^{60}O^{27}} + 3H^2O = \underset{\text{Hespérétine.}}{2C^{16}H^{14}O^6} + \underset{\text{Glucose.}}{2C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Isodulcite.}}{C^6H^{14}O^6}$$

— De l'écorce de *Quebracho* on avait extrait de nombreux alcaloïdes : québrachine, aspidospermine, entre autres. En 1889, Tanret retire de cette écorce deux sucres nouveaux : l'un directement, et l'autre par dédoublement de celui-ci. Le premier, l'auteur le nomme *quebrachite*; son analyse conduit à la formule $C^7H^{14}O^6$. Traité par l'acide iodhydrique, il fournit de l'iodure de méthyle et une inosite nouvelle lévogyre. La québrachite est donc l'éther monométhylique d'une inosite particulière, analogue par conséquent aux *pinites* que M. Maquenne avait fait connaître peu auparavant comme étant des éthers méthyliques de l'inosite, analogue également à la *dambonite* de A. Girard.

La québrachite cristallise anhydre en prismes rhomboïdaux, elle est très soluble dans l'eau, de saveur sucrée, assez soluble dans l'alcool bouillant, fondant à 193-194°. Elle bout dans le vide à 210° et se sublime en belles aiguilles. Elle est lévogyre, $\alpha_D = -80°$; infermentescible, non réductrice; elle réduit à chaud le nitrate d'argent ammoniacal. Chauffée avec l'acide nitrique, la québrachite présente les mêmes réactions que l'inosite. Elle fournit avec l'acide acétique un éther pentacétique cristallisé. L'inosite, qui provient de son dédoublement par l'acide iodhydrique, cristallise en aiguilles prismatiques; elle donne au contact de l'acide nitrique la réaction de l'inosite; elle est lévogyre.

Cette inosite élève à trois le nombre des inosites connues : l'inosite ordinaire inactive, et les deux inosites qui proviennent du dédoublement, l'une des pinites (dextrogyre), l'autre de la québrachite (lévogyre).

Le pouvoir rotatoire de ces deux inosites est le même pour les corps anhydres (+65° et —65°). Cette égalité de pouvoirs rotatoires inverses se retrouve dans leurs éthers acétiques. Ces deux inosites se ramollissent vers 210° sans décomposition, elles fondent en même temps à 247°, elles cristallisent toutes deux dans l'eau avec $2H^2O$; leur solubilité est sensiblement la même. Elles se présentent sous forme de prismes rhomboïdaux hémièdres.

L'existence d'un racémique n'était guère douteuse. En collaboration avec M. Maquenne, Tanret démontre que si on dissout séparément une partie de chacune de ces inosites dans quatre parties

d'eau, et qu'on mélange les liqueurs, une abondante cristallisation se produit. On obtient ainsi la *racémo-inosite*, inactive par compensation. Ses propriétés physiques diffèrent de celles de ses générateurs, comme elles diffèrent aussi de celles de l'inosite ordinaire. Elle fond à 253° sans se ramollir. Sa solubilité dans l'eau est 10 à 15 fois moindre que celle des inosites actives.

— Les grains de seigle renferment un principe dont la composition est la même que celle de l'amidon ou de la dextrine. A ce nouveau principe, que Tanret appelle *lévosine* (1891), la cryoscopie assigne la grandeur moléculaire $(C^6H^{10}O^5)^4$. C'est une substance blanche, amorphe, sans saveur, très soluble dans l'eau et l'alcool faible, à peine soluble dans l'alcool à 95°. Anhydre, elle fond à 160°; elle est lévogyre $\alpha_D = -36°$, n'est pas réductrice et ne fermente pas. La diastase de l'orge germée n'agit pas sur elle. Elle s'hydrate sous l'influence des acides étendus et fournit, pour une molécule, trois molécules de lévulose et une de glucose. C'est un alcool polyatomique qui forme avec les bases des sels amorphes. Oxydée par l'acide nitrique, la lévosine donne de l'acide oxalique sans acide mucique. Les grains du blé et de l'orge renferment également de la lévosine.

— Parmi les meilleurs travaux de Tanret sur les hydrates de carbone, il faut citer ses études *sur la composition du topinambour* (1893).

Les procédés classiques de préparation de l'inuline donnent un produit qui n'est jamais identique à lui-même, ainsi qu'il ressort des divergences constatées dans l'estimation du pouvoir rotatoire. A côté de l'inuline existent deux autres substances, la *pseudo-inuline* et l'*inulénine*. La séparation de l'inuline de ses deux congénères repose sur la solubilité différente de leurs composés barytiques en présence d'un excès d'eau de baryte.

La pseudo-inuline se dépose de ses solutions aqueuses en granules irréguliers et de ses solutions alcooliques en globules assez réguliers, agissant à peine sur la lumière polarisée. Très soluble à chaud dans l'eau et l'alcool faible, elle ne se dissout à froid que dans 350 à 400 parties de ce solvant.

Insoluble dans l'alcool froid, elle fond à 175° avec décomposition partielle. Elle est lévogyre, $\alpha_D = -32°,2$. Elle fournit, au contact des acides faibles, du lévulose et un peu de glucose. Sa formule répond à 16 $(C^6H^{10}O^5)H^2O$, elle n'est pas réductrice et se combine à la baryte et à la chaux.

L'inulénine est formée de fines aiguilles. Séchée à 100°, elle se dissout dans quelques parties d'eau froide. Elle est lévogyre, $\alpha_D = -29°,6$. Sa formule répond à $10(C^6H^{10}O^5)2H^2O$; elle n'est pas réductrice.

Quant à l'inuline, elle est très peu soluble dans l'eau froide (1:10000), mais se dissout abondamment dans l'eau bouillante. Avec des solutions pas trop concentrées, la précipitation est lente par le refroidissement : il y a là une question de sursaturation. Insoluble à froid dans l'alcool faible, elle s'y dissout à chaud. Anhydre, elle fond à 178°. Une fois fondue, elle devient légèrement acide, très soluble dans l'eau froide et son pouvoir rotatoire s'abaisse. Desséchée à 130°, l'inuline du topinambour (de l'aunée et du dahlia) est lévogyre $\alpha_D = -39°,5$. Lorsqu'on la traite par les acides étendus, elle fournit 12 parties de lévulose et 1 partie de glucose.

Dans le tubercule du topinambour, ainsi que dans celui du dahlia et dans la racine d'aunée, existent encore deux autres hydrates de carbone : l'*hélianthénine* et la *synanthrine*. Ces substances sont obtenues par précipitation fractionnée au moyen de la baryte et de l'alcool.

L'hélianthénine se sépare de l'inulénine par l'alcool froid à 60° dans lequel ce dernier hydrate de carbone est très peu soluble. Le mélange de ces deux corps, desséchés au préalable, est agité avec 10 parties d'alcool à 60°, filtré et additionné d'alcool à 95°. L'hélianthénine se dépose pure. Le produit qui demeure en dissolution est la synanthrine : celle-ci, incristallisable, s'obtient par évaporation de la liqueur à siccité.

L'hélianthénine cristallise en fines aiguilles, solubles dans leur poids d'eau froide. Elle fond à 176°, est lévogyre, assez difficilement fermentescible. Sa formule, ainsi qu'il résulte des détermination cryoscopiques, répond à $12(C^6H^{10}O^5)3H^2O$; elle n'est pas réductrice.

La synanthrine est amorphe et insipide. Soluble à froid en toutes proportions dans l'eau et l'alcool faible, elle fond à 170°. Elle est lévogyre, difficilement fermentescible, non réductrice. Sa formule répond à $8(C^6H^{10}O^5)H^2O$.

Mêlée au saccharose, la synanthrine empêche le sucre de précipiter par la baryte concentrée et bouillante. C'est à un mélange de saccharose et de synanthrine qu'il faut rapporter le sucre inactif, retiré du topinambour, nommé par certains auteurs *lévuline*, puis ensuite *synanthrose*.

— Sous l'action des acides ou de l'émulsine, la *picéine* se dédouble en picéol et glucose. La baryte, à 100°, la dédouble en picéol et en un anhydride du glucose, ou glucosane (1894). Cette réaction s'observe d'ailleurs aussi, ainsi que Tanret l'a constaté, avec la salicine et la coniférine. Cette nouvelle glucosane est lévogyre $\alpha_D = -66°,6$; aussi a-t-elle reçu le nom de *lévoglucosane*. Elle cristallise anhydre en prismes orthorhombiques, très solubles dans l'eau et l'alcool; elle fond à 178°, se sublime dans le vide, n'est pas réductrice et ne fermente pas. Les acides étendus la transforment en glucose; elle fournit un éther triacétique. (Cette lévoglucosane vient d'être retrouvée par Amé Pictet et Sarasin parmi les produits de la distillation de la cellulose dans le vide; elle forme 40 0/0 de ces produits).

— La maîtrise de Ch. Tanret s'affirme une fois de plus, et de façon remarquable, dans ses études *sur les modifications moléculaires du glucose et la multirotation des sucres* (1895-96). Quelques remarques préliminaires, faites par lui sur l'état fondu, en sont la préface nécessaire.

Tous les corps cristallisés qu'on a fondus ne recristallisent pas en se solidifiant. Certains demeurent amorphes, et beaucoup, qui cristallisent dans les conditions ordinaires, deviennent également amorphes si on les refroidit plus ou moins brusquement. Les pentacétines du glucose et les hexacétines des inosites actives passent, quand elles sont fondues, à l'état amorphe.

Le point de fusion de ces acétines amorphes est très inférieur à celui des corps cristallisés. Si l'on maintient à l'état de fusion ces acétines amorphes, on voit, au bout de quelques minutes, des cristaux apparaître dans la masse; puis, peu à peu, le tout cristallise. Pour les fondre de nouveau, il faut les chauffer jusqu'au point de fusion des corps cristallisés. Ces corps amorphes reviennent également à leur état primitif quand on les fait entrer en dissolution. Ce passage de l'état amorphe à l'état cristallisé se produit avec un dégagement de chaleur très notable. Aussi Tanret conseille-t-il, si on veut déterminer un point de fusion au moyen du tube effilé, d'introduire dans celui-ci le corps cristallisé, et non fondu, comme il était encore dit quelquefois à tort.

Dubrunfant a montré que le glucose cristallisé, dissous dans l'eau puis examiné de suite au polarimètre, fournit un pouvoir rotatoire qui est le double environ de celui qu'il possède définitivement après plusieurs heures à la température ordinaire ou après quelques minutes d'ébullition. Ce pouvoir rotatoire tombe ainsi de

+ 106° à + 52°,5. Or, si on évapore la solution de glucose ainsi modifié, on obtient un résidu amorphe et hygrométrique qui, redissous dans l'eau froide, possède, pour ne plus varier, la valeur + 52°,5. En appliquant au glucose les vues qui précèdent sur l'état amorphe des corps fondus, Tanret a réussi à faire cristalliser la modification du glucose à pouvoir rotatoire devenu constant; de plus, il a obtenu une nouvelle modification, moins dextrogyre (+ 21°,5) que l'eau transforme en la précédente (+ 52°,5). Comme la solution de celle-ci, concentrée et amenée à cristalliser à froid, donne de nouveau le glucose à pouvoir rotatoire égal à + 106°, on peut donc passer à volonté de l'une à l'autre de ces trois modifications. Tanret, en 1895, nomme *glucose* α le glucose ordinaire, lequel donne immédiatement le pouvoir rotatoire le plus élevé + 106°; *glucose* β le glucose à pouvoir rotatoire constant + 52°,5, et *glucose* γ celui qui donne immédiatement le pouvoir le plus faible + 22°,5.

Glucose α. — C'est sous cette forme que le glucose cristallise toujours à froid dans l'eau, soit par dépôt de sa solution sursaturée, soit par évaporation spontanée. En solution aqueuse étendue, il se transforme complètement en glucose β en quelques minutes à l'ébullition, en 7 à 8 heures à 15°, en plus de 30 heures à 0°, instantanément par addition de 1/100 de potasse. Cette transformation est moins complète en liqueurs concentrées. Celles-ci renferment un mélange des glucoses α et β qui leur communiquent un pouvoir rotatoire plus élevé. Le glucose α se change aussi dans l'alcool en glucose β, mais moins vite que dans l'eau, et cette transformation est limitée par la teneur en glucose ainsi que par le titre alcoolique de la solution. Le glucose α n'étant pas stable en solution, les solubilités dans l'eau et l'alcool assignées au glucose ordinaire ne sont pas les siennes propres, mais celles du glucose β ou d'un mélange des deux glucoses.

Glucose β. — On peut l'obtenir cristallisé, soit à chaud, soit à froid. En prolongeant pendant 12 jours aux environs de 15° le contact de l'eau avec un grand excès de glucose, on trouve que 1 partie de glucose anhydre se dissout dans 1.32 parties d'eau en se transformant en glucose β. Celui-ci se dissout à froid dans 4,49 parties d'alcool à 60°, dans 22 parties d'alcool à 90°, dans 62 parties d'alcool à 95° et dans 100 parties d'alcool à 99°,4.

Glucose γ. — On l'obtient en préparant une solution très concentrée de glucose que l'on porte dans une étuve à 110° jusqu'à complète dessiccation. On a ainsi un mélange des glucoses β et γ

que l'on sépare en utilisant la moindre solubilité de γ dans l'alcool fort. Le glucose γ se transforme complètement dans l'eau en glucose β dans les mêmes conditions que le glucose α, et son pouvoir rotatoire met à atteindre la valeur + 52°,5 le même temps que celui du glucose α met à descendre. Il se dissout immédiatement dans les 3/4 de son poids d'eau à 19° en donnant une solution sursaturée.

Quant au glucose fondu, dissous immédiatement, il possède un pouvoir rotatoire voisin de + 59° qui, peu à peu, descend et se fixe à + 52°,5.

Tanret a tenté d'obtenir d'autres sucres sous des états isomériques analogues à ceux du glucose : lactose, galactose, isodulcite, arabinose. Chaque modification de ces sucres ayant un pouvoir rotatoire propre, il en résulte qu'une solution sucrée doit sa rotation à la modification ou aux mélanges des modifications du sucre qu'elle contient actuellement. Or, l'auteur rappelle que Dubrunfant, qui a découvert la multirotation du glucose et celle du sucre de lait, avait bien reconnu la véritable cause du phénomène; car, pour lui, les deux pouvoirs rotatoires que ces sucres possèdent successivement étaient indépendants de leur état d'hydratation et attribuables à des modifications moléculaires profondes produites par la cristallisation, la dissolution et la fusion. Cette explication est confirmée par les faits.

Galactose. — Dans les premiers moments de sa dissolution dans l'eau, le galactose possède un pouvoir rotatoire égal à + 135° qui diminue graduellement à froid, ou rapidement à chaud, pour se fixer à + 81°,6.

Le galactose α est ainsi devenu le galactose β. Dissous à chaud dans l'alcool, le galactose voit son pouvoir rotatoire s'abaisser encore et, d'autant plus, que le titre alcoolique de la solution est plus élevé. Il s'est alors formé une nouvelle modification, le galactose γ, dont le pouvoir rotatoire est égal à + 53°. Dissous dans l'eau, ce dernier se transforme peu à peu en galactose β, et son pouvoir rotatoire remonte à + 81°,6; β et γ correspondent aux glucoses β et γ. Mais on ne peut, comme pour les glucoses, les faire cristalliser à chaud; on n'obtient alors que du galactose α cristallisé. Les galactoses β et γ ne peuvent être séparés que par l'emploi de l'alcool.

Arabinose. — Dissoute dans l'eau froide, l'arabinose donne immédiatement comme pouvoir rotatoire + 175°. Ce pouvoir tombe graduellement à + 104°, 105° : c'est le pouvoir de l'arabi-

nose β. Pour obtenir cette dernière forme en cristaux, on dissout l'arabinose ordinaire dans son poids d'eau bouillante et, après refroidissement, on agite vivement avec 20 parties d'alcool absolu. L'arabinose β n'a pu être obtenue à chaud; l'évaporation à chaud d'une solution d'arabinose fournit toujours ce sucre avec son pouvoir rotatoire primitif.

Isodulcite. — L'isodulcite ordinaire, ou α, cristallise avec une molécule d'eau: elle est lévogyre, $\alpha_D = -7°$. L'isodulcite β cristallise, soit anhydre, soit avec 1/2 molécule d'eau. Elle est dextrogyre, $\alpha_D = +10°,1$. L'isodulcite γ est anhydre et dextrogyre, $\alpha_D = +22°,8$. Les formes α et γ se transforment dans l'eau en la forme β, et β se transforme en α dans l'alcool.

Sucre de lait. — Comme dans les cas précédents, et malgré les divergences obtenues avant ses expériences, Tanret montre qu'il n'y a lieu d'admettre, comme états isomériques distincts du sucre de lait, que ceux qui ont les pouvoirs extrêmes instables + 92°,6 (lactose α), + 34°,5 (lactose γ), et le pouvoir stable + 56° (lactose β).

De toutes ces remarques, Tanret conclut que lorsqu'on dissout dans l'eau l'un des sucres précédemment étudiés, il se transforme en la modification β; mais cette transformation n'est complète que si la solution est suffisamment diluée. A partir d'une certaine concentration, une partie du sucre non transformé vient élever le pouvoir rotatoire. Si on étend d'eau ces solutions concentrées, la diminution de leur pouvoir rotatoire n'est pas immédiate. Ce pouvoir ne redevient normal que lorsque tout le sucre α que contenait la solution s'est transformé en sucre β.

Ces expériences remarquables permettent donc d'expliquer, non seulement la multirotation des sucres, mais aussi les effets qu'exercent, sur leurs pouvoirs rotatoires, la concentration des solutions, la température et la présence de l'alcool.

— Quelques années après (1905), revenant sur ce sujet, Tanret montre qu'une solution de glucose, dont le pouvoir rotatoire est devenu constant, contient un mélange des sucres α et γ; il en est de même pour le galactose, le lactose et, probablement aussi, pour tous les sucres à multirotation. Le sucre à pouvoir rotatoire stable se produit aussi bien avec le sucre α qu'avec le sucre γ. Lorsque ces deux sucres sont dissous dans l'eau, le premier se transforme partiellement en γ, et le second en α, jusqu'à l'établissement d'un certain équilibre que règlent la température et la concentration. La transformation s'arrête alors. Il en résulte que la modification

β de ces sucres n'est pas une modification moléculaire au même titre que celle des sucres α et γ. Elle est constituée en solution par un mélange en équilibre de ces modifications.

L'auteur propose donc de nommer désormais β le glucose γ, et de nommer ε la modification β (1).

— En 1899, Tanret publiait avec son fils Georges un travail sur les sucres que renferment les fruits du *Rhamnus infectoria*. Ceux-ci, connus dans le commerce sous le nom de *graines de Perse*, *graines d'Avignon*, contiennent un glucoside, la *xanthorhamnine*. On savait que ce glucoside se dédouble, sous l'influence des acides étendus, en *rhamnétine* qui se précipite et en un sucre qui demeure dissous, lequel est identique à l'isodulcite ou rhamnose.

Mais l'examen attentif, fait au polarimètre, d'une préparation de rhamnose au moyen de la xanthorhamnine et de l'acide sulfurique montre que, à côté du rhamnose, doit exister un autre sucre plus dextrogyre. Pour séparer le rhamnose de ce sucre nouveau, on met à profit la solubilité du rhamnose dans l'alcool absolu : celui-ci se dissout et il reste une poudre blanche constituée par une matière sucrée qui possède toutes les propriétés du galactose.

Quant au sucre qui, en s'hydratant, donne du rhamnose et du galactose, c'est un *saccharotriose* que les auteurs proposent de nommer *rhamninose*.

Pour préparer ce dernier, l'hydrolyse ménagée de la xanthorhamnine avec l'acide sulfurique très étendu ayant échoué, on fait usage du ferment diastasique, déjà connu, signalé dans les graines de Perse. C. et G. Tanret ont observé que ce ferment ne pousse pas le dédoublement du glucoside jusqu'au rhamnose, mais qu'il arrête son action au rhamninose. Ces auteurs appellent cette diastase *rhamninase*.

Le rhamninose a pour formule $C^{18}H^{32}O^{14}$; l'hydrolyse sulfurique de ce saccharotriose fournit 2 molécules de rhamnose et 1 molécule de galactose. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool fort, lévogyre $\alpha_D = -41°$, il fond à 140° en se décomposant lentement. On n'a pu encore le faire cristalliser. C'est un sucre réducteur, infermentescible, fournissant un éther octacétique. Traité par l'amalgame de sodium, il donne la *rhamninite* $C^{18}H^{34}O^{14}$ qui n'a pas été obtenue complètement pure; hydrolysée par l'acide sulfurique, la rhamninite fournit du rhamnose et de la dulcite.

(1) Les glucosides de synthèse α et β sont les éthers oxydes des glucoses α et β.

L'oxydation du rhamninose au moyen du brome confirme sa formule en C^{18}; cette oxydation donne un acide *rhamninotrionique* qui est au rhamninose ce que l'acide lactobionique est au lactose. La réaction la plus importante que présente l'acide rhamninotrionique consiste dans sa transformation à chaud, sous l'influence des acides étendus, en 2 molécules de rhamnose et 1 molécule d'acide galactonique.

La température optima d'action de la rhamninase est de 70°, la température mortelle de 85°.

— Le travail de Tanret sur la *composition de la manne* est également un modèle d'expérimentation (1902). On ne parlait jusqu'à lui, comme élément constituant de la manne, que de la mannite, découverte par Proust en 1806. Les autres substances étaient très mal connues. Tanret parvient à extraire de la manne, du glucose, du lévulose et deux sucres nouveaux. A cet effet, on débarrasse la manne de la majeure partie de la mannite qu'elle renferme par un traitement, à l'eau d'abord, à l'alcool ensuite, dans lequel la mannite est peu soluble.

Des deux sucres nouveaux, le *mannéotétrose* répond à la formule $C^{24}H^{42}O^{21}$. A l'hydrolyse, il se conduit comme un tétrose; il fournit en effet 2 molécules de galactose, 1 molécule de glucose et 1 molécule de lévulose. Cette hydrolyse se passe en deux phases. Dans la première, il y a fixation d'une molécule d'eau et formation d'une molécule de lévulose et 1 molécule de *manninotriose* $C^{18}H^{32}O^{16}$; dans la seconde, ce dernier corps fixe deux molécules d'eau et fournit deux molécules de galactose et une molécule de glucose. Avec l'acide acétique, l'hydrolyse ne dépasse pas la première phase. C'est en mettant à profit cette différence d'action des acides minéraux et de l'acide acétique sur la mannéotétrose que Tanret a pu isoler et doser le lévulose, le galactose et le glucose que fournit son dédoublement; de même que le galactose et le glucose que fournit le dédoublement du manninotriose.

Le mannéotétrose cristallise dans le système clinorhombique; il est soluble dans 0,75 parties d'eau et fond à 170° quand il est anhydre. Il est dextrogyre, $\alpha_D = +138°,85$, sa saveur est sucrée. Non chauffé, il ne réduit pas la liqueur cupro-potassique; mais, sous les moindres influences, il fixe de l'eau et devient réducteur. Il fermente au contact de la levure.

Le manninotriose n'a pu être obtenu nettement cristallisé. Il est soluble dans l'eau en toutes proportions; il fond vers 150°, est dextrogyre $\alpha_D = +167°$, faiblement sucré, réducteur et lentement

fermentescible. Son oxydation par le brome fournit l'acide *manninotrionique*, monobasique, dont la réaction la plus importante consiste dans son dédoublement par les acides minéraux étendus en galactose et acide gluconique.

Dans la manne commune, la mannite entre pour 40 0/0, le mannéotétrose et le manninotriose pour 16 0/0 chacun.

En 1903, Tanret reprit l'étude du *stachyose*, sucre décrit en 1890 par von Planta et E. Schulze, et retiré par ces auteurs des crosnes du Japon (*Stachys tuberifera*). Il reconnaît que ce sucre n'est pas un triose, mais un *tétrose* identique au mannéotétrose.

— On rencontre fréquemment, dans la recherche des matières sucrées, des mélanges où coexistent des sucres hydrolysables et des sucres réducteurs ou des principes indéterminés : il semble donc difficile de déterminer la nature des sucres présents dans un pareil mélange. Tanret s'attache à séparer le mélange sucré en deux parties, l'une contenant les sucres hydrolysables, l'autre les monoses. Cette opération une fois effectuée, les méthodes ordinaires devront ensuite suffire à isoler les uns des autres ces deux sortes de sucres.

On peut résoudre le problème par l'emploi de la phénylhydrazine. A cet effet, on transforme les monoses en phénylhydrazones que l'on décompose pour en libérer les sucres. Les hydrazones ayant pris naissance seront extraites de la solution complexe par agitation avec un solvant convenable, insoluble ou peu soluble dans l'eau : c'est l'éther acétique qui réussit le mieux (1902).

— Laissant de côté l'étude des hydrates de carbone solubles de laquelle il venait de tirer de si remarquables résultats, Tanret apporte sa contribution à la connaissance de l'amidon.

L'*amidon soluble*, préparé à chaud, est un mélange de corps qui diffèrent les uns des autres par leur pouvoir rotatoire, leur action réductrice sur la liqueur cupro-potassique, leur coloration par l'iode et leur solubilité dans l'alcool de divers degrés. Cet amidon soluble n'est donc pas un corps unique; il serait préférable de l'appeler *amidon solubilisé* (1909).

Le dernier travail de Ch. Tanret a trait à la *pluralité des amidons* (1915). Il se demande s'il existe des amidons ou seulement de l'amidon. Il convenait donc de rechercher, sur un certain nombre d'amidons d'origines diverses, si tous renferment, ou non, l'amy-

lopectine et les amyloses dont l'association intime constitue l'amidon en général, selon Maquenne et Roux; et, dans le cas de l'affirmative, les y doser. Or, non seulement on rencontre ces deux matières dans tous les amidons, mais elles y existent dans des proportions différentes. L'unité d'amidon n'existe donc pas plus que son homogénéité. En outre, les amidons se distinguent encore entre eux par la sensibilité à l'eau de leur amylopectine et par les solubilités inégales, à chaud, de leurs amyloses.

4° Travaux de chimie organique et de chimie générale.

Nous donnerons sous ce titre, et dans l'ordre chronologique, les travaux de Tanret qui ont trait à des questions variées. Quelques-uns de ces travaux ont d'ailleurs été entrepris à propos de ses recherches sur les sucres.

La première publication de Tanret à l'Académie des Sciences se rapporte à un cas de décomposition de l'*hydrate de chloral* (1874). Cet hydrate est décomposé par le permanganate en solution alcaline avec production d'oxyde de carbone, de gaz carbonique, d'acide formique et de chlorure alcalin. La solution de permanganate n'a pas besoin d'être concentrée, pas plus que la solution alcaline; avec des solutions étendues, et même lorsqu'on remplace la potasse par le borax, la réaction a lieu.

Tanret suggère que le chloral introduit dans l'économie est soumis à des actions oxydantes; de plus, le sérum sanguin est alcalin : conditions qui sont réalisées dans l'expérience précédente. Il pourrait donc se dégager de l'oxyde de carbone.

En 1878, il décrit un *hydrate de l'éther ordinaire* qui se forme lorsque ce liquide s'évapore à l'air sur du papier filtre. Quelques années après (1885), il montre que le vrai *terpinol* est un monohydrate de térébenthène bouillant à 215-220°.

Tanret a cherché également à préparer certains alcaloïdes de synthèse, en chauffant pendant 30 à 40 heures, à 100° en tubes scellés, 60 parties de glucose et 100 parties d'ammoniaque à 25°. Le sirop noirâtre qui résulte de la réaction renferme jusqu'à 1,5 0/0 de bases. Ce sirop est agité avec du chloroforme, puis celui-ci avec de l'acide sulfurique à 1/10. On met en liberté l'ammoniaque et les alcaloïdes au moyen de la soude, et on reprend par le chloroforme ou l'éther. On obtient ainsi deux alcaloïdes nouveaux que l'auteur nomme *glucosines*. La *glucosine* α bout à

136°, sa formule répond à $C^6H^8Az^2$. La *glucosine* β bout à 160° ; sa formule répond à $C^7H^{10}Az^2$. Ces glucosines sont des liquides volatils, très fluides, incolores, très réfringents, à odeur vive particulière, sans action sur la lumière polarisée. La densité de l'α-glucosine est égale à 1,038, celle de la β-glucosine à 1,012. Les propriétés chimiques de ces deux corps semblent être les mêmes. En solution acide, les glucosines précipitent par les réactifs des alcaloïdes; leur réaction est légèrement alcaline et, comme d'autres bases faibles, les glucosines sont extraites de leurs solutions acides par le chloroforme. Les glucosines forment des chlorhydrates (1885).

Dérivés azotés du térébenthène (1887-88). Un mélange d'acide nitrique étendu d'alcool et d'essence de térébenthine donne lieu à la formation de terpine et d'hydrates liquides de térébenthène. Les eaux mères de cette préparation renferment des dérivés azotés du térébenthène. L'auteur en a isolé deux substances, isomères, dont la composition et les réactions sont les mêmes, mais présentant des différences quant à leurs propriétés physiques qui se poursuivent jusque dans leurs divers dérivés. Leur composition répond à la formule $C^{10}H^{17}AzO^2$, ou à celle d'un polymère. Le premier de ces corps, isomère α, fond à 210° et bout à 283°, son pouvoir rotatoire $\alpha_D = +69°$; le second, isomère β, bout à 274° et sa fusion n'est complète qu'à 114°, son pouvoir rotatoire $\alpha_D = +18°,4$. Ces composés ont une fonction nettement acide. Ils ont reçu le nom d'*hydrazocamphènes*.

Traités par l'hydrogène naissant, ils perdent la moitié de leur oxygène et se transforment en bases douées de propriétés particulières. Les corps ainsi obtenus ont même composition et mêmes réactions, mais leurs propriétés physiques diffèrent. Tanret leur donne le nom de *dihydrocamphènes* $C^{20}H^{34}Az^2O^2$. Ce sont des corps neutres au tournesol, qui se combinent aux acides pour former des sels bien définis; ils constituent des bases que l'on peut rapprocher des alcaloïdes, notamment de ceux dont la réaction est neutre.

L'oxydation des hydrazocamphènes par le permanganate fournit un produit amorphe, bleu clair, fondant à 153°, que Tanret appelle *azocamphène*, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. La solution éthérée de ce corps à parties égales, bleu intense, laisse déposer peu à peu une poudre cristalline blanche : le produit bleu primitif se transforme en produit blanc. Celui-ci est insoluble à froid dans l'alcool et l'éther, il s'y

dissout à chaud en donnant une liqueur bleue. Il suffit d'ailleurs de porter le corps blanc à 80° pour qu'il commence à bleuir et de le maintenir quelque temps à cette température pour qu'il reprenne à froid la solubilité du corps bleu dans l'alcool et l'éther.

L'azocamphène se présente donc sous deux modifications, et l'on peut, à volonté, passer de l'une à l'autre. Tanret donne à ces deux modifications les noms de *cyanazocamphène* et *leucazocamphène* ayant toutes deux la formule $C^{40}H^{64}Az^4O^8$. Ce sont des corps neutres au tournesol, peu stables, se dédoublant au contact de l'eau en hydrazocamphène et en un nouvel acide, moins hydrogéné, qui s'est formé par fixation des éléments de l'eau.

L'acide nitrique étendu transforme les hydrazocamphènes en azocamphène bleu qui, en s'oxydant à son tour, ne tarde pas à disparaître. Quand l'effervescence consécutive à l'oxydation s'est modérée, on ajoute de l'acide nitrique concentré et on chauffe tant que le dégagement de vapeurs nitreuses est sensible. Il se produit ainsi un corps cristallin que Tanret nomme *acide térébenthique* $C^8H^{12}O^5$, soluble dans l'eau, l'éther et surtout l'alcool. Il fond à 164°. Les hydrazocamphènes α et β donnent le même acide térébenthique.

Nous intercalons ici une étude de Tanret (1895) sur les éthers acétiques de quelques sucres; cette étude est contemporaine de ses recherches sur les modifications moléculaires du glucose.

Les saccharoses et les polysaccharides sensibles à l'action des acides sont transformés, en présence d'acétate de soude et d'anhydride acétique, en leurs véritables éthers. Mais lorsqu'on emploie, au lieu d'acétate de soude, des traces de chlorure de zinc, on obtient les éthers des glucoses qui dérivent de ces polysaccharides par inversion. En acétylant le glucose lui-même, Tanret trouve des résultats différents suivant la dose d'acétate ou de chlorure de zinc employée. Il existe trois éthers pentacétiques du glucose.

La *pentacétine* α se forme à peu près exclusivement quand on chauffe le glucose déshydraté avec l'anhydride acétique et des traces de chlorure de zinc ou de petites quantités d'acétate de soude. Cette pentacétine est l'ancien octacétyldiglucose. Elle fond à 130°, est très peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et surtout le chloroforme. Son pouvoir rotatoire dans ce dernier solvant est $\alpha_D = +3°,66$.

La *pentacétine* β est le produit principal de la réaction avec le chlorure de zinc, comme le dérivé α l'est avec l'acétate de soude.

Elle fond à 86°. Son pouvoir rotatoire dans le chloroforme est $\alpha_D = +59°$.

La *pentacétine* γ s'obtient en maintenant pendant quelques minutes à l'ébullition, dans 2 parties d'anhydride acétique, les éthers précédents additionnés de 1/20 de chlorure de zinc. Elle fond à 111°; son pouvoir rotatoire pris dans le chloroforme est $\alpha_D = +101°,75$.

Ces trois pentacétines jouissent de propriétés réductrices; saponifiées par l'acide sulfurique, elles fournissent le glucose ordinaire. Et l'auteur conclut que si le glucose est sous un autre état dans chacun des trois éthers pentacétiques, ce qui n'est pas inadmissible, il revient à son état initial quand on le régénère de ces composés.

D'autre part, on peut éthérifier indifféremment les sucres stables, comme les inosites, avec l'acétate de soude ou le chlorure de zinc : les éthers acétiques que donnent ces sels sont identiques.

— A propos d'une recherche très curieuse relative à l'influence de certains sels ammoniacaux sur la végétation de l'*Aspergillus niger*, Tanret fut d'abord conduit à étudier l'action des acides nitrique, sulfurique, chlorhydrique et phosphorique sur les nitrates en présence de l'éther (1897).

Ayant eu l'occasion d'appliquer la méthode des coefficients de partage entre l'eau et l'éther, due à Berthelot et Jungfleisch, à la recherche de petites quantités d'acide nitrique dans un liquide riche en nitrate d'ammoniaque, Tanret a observé ce fait digne d'attention : l'acide passe dans l'éther comme le ferait un acide organique, puis, après agitation de l'éther avec de l'eau, repasse en grande partie dans ce dernier liquide. L'acide nitrique possède donc des coefficients différents selon qu'il est, ou non, en présence de nitrate d'ammonium. Or, comme les acides sulfurique, chlorhydrique et phosphorique déplacent l'acide nitrique dans les nitrates, la présence de ces acides peut être aisément décelée dans un liquide si, après avoir saturé celui-ci par un nitrate alcalin, on l'agite avec de l'éther, puis, qu'on agite ce dernier avec de l'eau, laquelle s'empare de l'acide nitrique, facile à caractériser.

C'est en utilisant cette remarque que Tanret a pu résoudre une question intéressante de physiologie végétale.

On fournit à l'*Aspergillus niger* du liquide de Raulin renfermant une quantité de nitrate d'ammonium double de celle que l'on emploie ordinairement ($0^{gr},5$ au lieu de $0^{gr},25$). Au bout de 24 heures, on enlève ce liquide et on le remplace par du liquide

neuf surnitraté (0gr,75). Si l'on recommence de même pendant plusieurs jours de suite, on remarque que la mucédinée ne vit qu'à l'état de mycelium blanc, sans sporuler. Cette propriété d'empêcher ou de retarder la sporulation s'observe également en présence de sulfate, de chlorure ou de phosphate d'ammonium. Or, l'observation montre que l'acide du sel ammoniacal, que l'on peut isoler par le procédé décrit plus haut, apparaît à l'état de liberté dans le liquide de culture, en même temps que de l'amidon se forme dans le tissu du champignon.

Les acides libres, dont on constate la présence dans la solution, sont les acides nitrique, sulfurique, chlorhydrique, phosphorique, correspondant aux sels ammoniacaux employés.

Tanret, généralisant cette idée, estime que les plantes supérieures pourraient également, par ce même mécanisme, se débarrasser des acides minéraux qui leur sont inutiles.

Nous dirons enfin quelques mots de ses *recherches sur les champignons* (1897). La membrane cellulaire qui constitue le squelette de l'*Aspergillus* a-t-elle la même composition que celle des autres champignons? Cette mucédinée traitée par l'eau, l'alcool, l'éther, la soude caustique froide, l'acide sulfurique étendu et chaud, fournit un résidu qui contient de la chitine associée à un hydrate de carbone particulier, une *fongose*, que l'action des acides étendus et chauds a rendue soluble dans les alcalis. On retrouve cette fongose dans la levure, l'ergot, l'agaric blanc, le cèpe. On peut donc admettre provisoirement son existence dans tous les champignons.

Puissent ces pages, bien imparfaites, dans lesquelles je me suis efforcé de faire revivre la mémoire d'un ami particulièrement cher, communiquer à ceux qui les liront un peu de l'émotion que j'ai ressentie en les écrivant.

LISTE DES TRAVAUX SCIENTIFIQUES

de Charles TANRET

(Les astérisques placés à la droite d'une indication se rapportent à des communications verbales.)

---

1. Sur un nouveau réactif de l'albumine (*Journal des connaissances médicales*, t. **39**, p. 136 ; 1872). — De l'albumine : *Thèse présentée et soutenue pour le diplôme de pharmacien de 1re classe*, 13 août 1872. — Recherche et dosage de l'albumine dans l'urine (*Bull. thérap.*, t. **92**, p. 308 ; 1877).
2. Sur un cas de décomposition de l'hydrate de chloral (*C. R.*, t. **79**, p. 662 ; 1874. *Journ. de Ph. et de Ch.* [4]. t. **20**, p. 355 ; 1874).
3. Sur la digitaline cristallisée (*Bull. thérap.*, t. **89**, p. 213 ; 1875). — Communication au Congrès de l'*Assoc. franc. pour l'avancement des sciences* à Nantes, 4e session, p. 517 ; 1875 (*Journ. de Ph. et de Ch.* [4], t. **22**, p. 306*, 368 ; 1875).
4. Sur la présence d'un nouvel alcaloïde, l'ergotinine, dans le seigle ergoté (*C. R.*, t. **81**, p. 896; 1875).
5. Sur la composition de l'extrait de feuilles de noyer (*Bull. thérap.*, t. **90**, p. 509 ; 1876).
6. Sur une braise chimique ; dangers de son emploi (*Bull. thérap.*, t. **91**, p. 71 ; 1876).
7. Sur la coloration du sirop de groseille par l'orseille (*Journ. de Ph. et de Ch.* [4], t. **25**. p. 418 ; 1877).
8. Note sur l'ergotinine cristallisée (*Journ. de Ph. et de Ch.* [4], t. **26**, p. 320; 1877). — Archives de Tocologie. 4e année, p. 537 ; 1877.
9. Sur une matière sucrée retirée des feuilles de noyer (en collaboration avec M. Villiers (*C. R.*, t. **84**. p. 393 ; 1877).

9 *bis*. Identité de l'inosite musculaire et des sucres végétaux de même composition (avec M. Villiers), (*C. R.*, t. **86**, p. 486: 1878).

10. Sur l'ergotinine, alcali du seigle ergoté (*C. R.*, t. **86**, p. 888 ; 1878).
11. De l'ergotinine (*Ann. Ch. et Phys.* [5], t. **17**, p. 493 ; 1879).
12. Sur la recherche et le dosage du sucre dans les urines faiblement sucrées (*Bull. thérap.*, t. **94**, p. 206; 1878. *Journ. de Ph. et de Ch.* [6], t. **11**, p. 260 ; 1900).

13. Sur un hydrate d'éther (*C. R.*, t. **86**, p. 765 ; 1878).
14. Sur la pelletiérine, alcaloïde de l'écorce de grenadier (*C. R.*, t. **86**, p. 1270; 1878. *Ibid.*, t. **87**, p. 358. *Bull. thérap.*, t. **94**, p. 455; 1878).
15. Sur les alcalis du grenadier (*C. R.*, t. **88**, p. 716; **1879**. *Ibid.*, t. **90**, p. 695; 1880. *Bull. thérap.*, t. **96**, p. 409 ; 1879 et t. **98**, p. 316 ; 1880).
15 *bis*. Tannate de pelletiérine (*Journal de thérapeutique*, t. **6**, p. 659; 1879).
16. Recherches sur l'inosine (avec M. Villiers). Ensemble des notes 9 et 9 *bis* (*Ann. Chim. Phys.* [5]. t. **23**, p. 389 ; 1881).
17. Sur le sucro-carbonate de fer (*Journ. de Ph. et de Ch.* [5], t. **2**, p. 469; 1880. *Bull. thérap.*, t. **100**, p. 127 ; 1881).
18. De la waldivine (*C. R.*, t. **91**, p. 886 ; 1880. *Bull. thérap.*, t. **99**, p. 504 ; 1880. *Bull.* [2], t. **35**, p. **104** ; 1881).
19. Peptones et alcaloïdes (*C. R.*, t. **92**, p. **1163** ; 1881. Réponse à M. Béchamp. *Ibid.*, t. **94**, p. 1059 ; 1882).
20. Sur les ptomaïnes (*Bull.* [2], t. **37**, p. 290*; 1882).
21. Sur les préparations de seigle ergoté (*Bull. thérap.*, t. **102**, p. 249; 1882). — Sur le traitement de l'ergot de seigle par l'éther (*Ibid.*, t. **102**, p. 431 ; 1882). — Sur l'ergotinine (*Ibid.*, t. **106**, p. 418; 1881).
22. Sur la caféine (*Journ. de Ph. et de Ch.* [5], t **5**, p. 591; 1882; t. **10**, p. 327 ; 1884 ; t. **24**, p. 492; 1891. *Bull. et Mém. de la Soc. de Thérap.* [2]. t. **8**, p. 363 ; 1881. *Ibid.* [2], t. **12**, p. 14 ; 1885).
23. Sur la petite ciguë (*Aethusa cynapium*) (*Bull. thérap.*, t. **103**, p. 22; 1882).
24. Sur la convallamarine, principe actif du muguet (*Bull. thérap.*, t. **103**, p. 179 ; 1882. *Journ. de Ph. et de Ch.* [5], t. **6**, p. 355 ; 1882).
25. Des fumigations de parfums. Trochisques désinfectants (*Bull. thérap.*, t. **103**, p. 460 ; 1882).
26. Sur la cédrine (*Journ. de Ph. et de Ch.* [5], t. **7**, p. 432; 1883).
27. Extraits d'une étude sur la Pharmacopée des Etats-Unis (*Journ. de Ph. et de Ch.* [5), t. **8**, p. 541 ; 1883 et t. **9**, p. 60; 1884; *Bull. thérap.*, t. **104**, p. 497; 1883).
27 *bis*. Sur les poudres de viande (*Bull. et Mém. de la Soc. de thérap.* [2], t. **10**, p. 188*; 1883).
28. Etude sur les extraits de quinquina (*Bull. thérap.*, t. **105**, p. 65; 1883).
29. Recherche de l'albumine dans l'urine (*Journ. de Ph. et de Ch.* [5], t. **9**, p. 363 ; 1884. *Bull. thérap.*, t. **106**. p. 419; 1884. *Journ. de Ph. et de Ch.* [5], t. **13**, p. 639 ; 1886. *Union pharmaceutique.* t. **25**, p. 36 ; 1884).

30. Phosphate de chaux gélatineux extemporané (*Journ. de Ph. et de Ch.* [5], t. **9**, p. 389; 1884. *Bull. et Mém. de la Soc. de Thérap.* [2], t. **11**. p. 47*; 1884).
31. De la vincétoxine (*C. R.*, t, **100**, p. 277; **1885**. *Journ. de Ph. et de Ch.* [5], t. **11**, p. 210; 1885. *Bull.* [2], t. **43**. p. 530*; 1885).
32. Cornutine et ergotinine (*Journ. de Ph. et de Ch.* [5], t. **11**, p. **309**; 1885; t. **17**, p. 393; 1888. *Bull. thérap.*, t. **108**, p. 224; 1885). — Sur l'ergotinine *Bull. thérap.*, t. **109**, p. 72; 1885).
33. Composition du terpinol (*Journ. de Ph. et de Ch.* [5], t. **11**, p. 506; 1885. *Bull.* [2], t. **43**, p. 529*; t. **44**, p. 105; **1885**. *Bull. et Mém. de la Soc. de Thérap.* [2], t. **12**, p. 46*, 66; 1885).
34. Action des oxydants sur l'hydrate de chloral (*Journ. de Ph. et de Ch.* [5], t. **12**, p. 136; 1885. *Bull.* [2], t. **44**, p. 101; 1885).
35. Alcaloïdes produits par l'action de l'ammoniaque sur le glucose (*C. R.*, t. **100**, p. 1540; 1885. *Bull. thérap.*, t. **108**, p. 552; 1885. *Bull.* [2], t. **44**, p. 49*, 102; 1885).
36. Sur quelques principes immédiats de l'écorce d'orange amère (*C. R.*, t. **102**, p. 518; 1886. *Journ. de Ph. et de Ch.* [5], t. **13**, p. 304; 1886. *Bull.* [2], t. **46**, p. 500; 1886. *Bull. et Mém. de la Soc. de Thérap.* [2], t. **13**, p. 65; 1886).
37. Dérivés azotés du térébenthène (*C. R.*, t. **104**, p. 791; **1887**. *Bull.* [2], t. **47**, p. 658*; 1887).
38. Action de l'hydrogène sur les dérivés azotés du térébenthène (*C. R.*, t. **104**, p. 917; 1887, *Bull.* [2], t. **47**, p. 737; 1887).
39. Sur une des bases extraites par M. Morin des liquides ayant subi la fermentation alcoolique (*C. R.*, t. **106**, p- 418; 1888. *Bull.* [2], t. **49**, p. 322*; 1888).
40. Produits d'oxydation des hydrazocamphènes (*C. R.*, t. **106**, p. 660; 1888. *Bull.* [2], t. **49**, p. 578*; 1888).
41. Produits d'oxydation des hydrazocamphènes. Acide térébenthique (*C. R.*, t. **106**, p. 749; 1888).
42. Sur les sucres de l'hespéridine et de l'isohespéridine. Nouvelles formules de l'hespéridine et de l'isohespéridine (*Bull.* [2], t. **49**, p. 1*, 20; 1888).
43. Sur l'ergostérine, principe immédiat nouveau de l'ergot de seigle (*C. R.*, t. **108**, p. 98; 1889. *Journ. de Ph. et de Ch.* [5], t. **18**, p. 225; 1889. *Bull.* [3], t. **1**, p. 225*; 1889).
44. Action de la potasse sur les eaux mères de la préparation de la terpine (*Bull.* [3], t. **1**, p. 275*; 1889).
45. Sur deux sucres nouveaux retirés du Quebracho (*C. R.*, t. **109**, p. 908; 1889. *Journ. de Ph. et de Ch.* [5], t. **21**. p. 55; 1890).
46. Sur la Québrachite (*Journ. de Ph. et de Ch.* [5], t. **21**, p. **109**; 1890. *Bull.* [3], t. **3**, p. 51*; 1890).
47. Sur une inosite nouvelle, la racémo-inosite (avec M. Maquenne) (*C. R.*, t. **110**, p. 86; 1890. *Journ. de Ph. et de Ch.* [5]. t. **21**, p. 97; 1890. *Bull.* [3], t. **3**, p. 162*; 1890).

48. Sur la lévosine, nouveau principe immédiat des céréales (*C. R.*, t. **112**, p. 293; 1891. *Journ. de Ph. et de Ch.* [5], t. **23**, p. 217; 1891. *Bull*, [3], t. **5**, p. 369*. 724; 1891).
49. Sur l'inuline et deux principes immédiats nouveaux ; la pseudo-inuline et l'inulénine (*C. R.*, t. **116**, p. 514 ; 1893. *Journ de Ph. et de Ch.* [5], t. **27**, p. 354, 449; 1893. *Bull.* [3], t. **9**, p. 200, 212*, 227 ; 1893).
50. Sur l'inuline d'*Atractylis* (*Journ. de Ph. et de Ch.* [5], t. **28**. p. 57; 1893).
51. Sur les hydrates de carbone du topinambour (*C. R.*, t. **117**, p. 50; 1893. *Journ. de Ph. et de Ch.* [5], t. **28**, p. 107 ; 1893. *Bull.* [3], t. **9**, p. 610*, 622; 1893).
52. Etude sur les réactifs à base d'iodomercurate de potassium et d'iodure ioduré de potassium (*Journ. de Ph. et de Ch.* [5], t. **28**, p. 433, 490 ; 1893. *Bull.* [3], t. **11**, p. 3*, 1894).
53. Sur la stabilité à l'air de la solution du sublimé corrosif au millième (*C. R.*, t. **117**, p. 1081; 1893. *Journ. de Ph. et de Ch.* [5], t. **29**, p. 63; 1894. *Bull.* [3], t. **11**, p. 68*, 536 ; 1894).
54. Réclamation au sujet de la pseudo-pelletiérine (*Bull.* [3], t. **11**, p. 422; 1894).
55. Sur la picéine, glucoside des feuilles du sapin épicea (*C. R.*, t. **119**, p. 80; 1894. *Journ. de Ph. et de Ch.* [5], t. **30**, p. 61 ; 1894. *Bull.* [3], t. **11**, p. 818*, 944 ; 1894).
56. Sur une nouvelle glucosane, la lévoglucosane (*C. R.*, t. **119**, p. 158; 1894. *Journ. de Ph. et de Ch.* [5], t. **30**, p. 108 ; 1894. *Bull.* [3], t. **11**, p. 818*, 949; 1894).
57. Sur l'ergotinine (*Journ. de Ph. et de Ch.* [5], t. **30**, p. 229 ; 1894).
58. Sur les éthers acétiques des sucres (*C. R.*, t. **120**, p. 194 ; 1895. *Journ. de Ph. et de Ch.* [6], t. **1**, p. 228; 1895. *Bull.* [3], t. **13**, p. 163*, 261 ; 1895).
59. Sur l'état amorphe des corps fondus (*C. R.*, t. **120**, p. 630; 1895. *Journ. de Ph. et de Ch.* [6], t. **1**, p. 447; 1895. *Bull.* [3], t. **13**, p. 454, 514*; 1895).
60. Sur les modifications moléculaires du glucose (*C. R.*, t. **120**, p. 1060; 1895. *Journ. de Ph. et de Ch.* [6], t. **2**, p. 5, 52; 1895. *Bull.* [3], t. **13**, p. 515*, 593*, 728 ; 1895. — (Voir encore *Zeit. f. physik. Ch.*, t. **53**, p. 692; 1905).
61. Sur la multirotation des sucres réducteurs et de l'isodulcite (*C. R.*, t. **122**, p. 86 ; 1896. *Bull.* [3], t. **13**, p. 625*; 1895; t. **15**, p. 5*, 195, 349; 1896). — Réponse à Em. Fischer (*Bull.* [3], t. **15**, p. 546*; 1896).
62. Action du nitrate d'ammoniaque sur l'*Aspergillus* (*C. R.*, t. **123**, p. 948; 1896. *Journ. de Ph. et de Ch.* [6], t. **5**, p. 5; 1897. *Bull.* [3], t. **15**, p. 1238*; 1896; t. **17**, p. 340; 1897). — Action des sels ammoniacaux sur l'*Aspergillus niger* (*Bull.* [3], t. **17**, p. 914 ; 1897).

63. Action de l'acide nitrique étendu sur les nitrates en présence de l'éther (*C. R.*, t. **124**, p. 463 ; 1897. *Bull.* [3], t. **17**, p. 340*, 388*, 497; 1897).
64. Recherches sur les champignons (*Bull.* [3], t. **17**, p. 774*, 921, 1012*; 1897).
65. Sur le rhamninose (avec M. G. Tanret) (*C. R.*, t. **129**, p. 725; 1899. *Bull.* [3], t. **21**, p. 1065; 1899).
66. Sur le rhamninose et la xanthorhamnine (avec M. G. Tanret). (*Bull.* [3], t. **21**, p. 755*, 1012*, 1073; 1899).
67. Sur les glucosines (*Bull.* [3], t. **17**, p. 801 ; 1897).
68. Sur le chlorhydrate de glucosamine (*Bull.* [3], t. **17**, p. 802 ; 1897).
69. Sur la décomposition de l'hydrate de chloral par MnO^4K (*Bull.* [3], t. **17**, p. 1011* ; 1897).
70. Cryoscopie du rhamninose et de l'acide rhamninotrionique *Bull.* [3], t. **23**, p. 99*. 243*; 1900).
71. Sur l'extraction des sucres réducteurs (mouoses) (*Bull.* [3], t. **27**, p. 290*, 392; 1902).
72. Sur deux nouveaux sucres retirés de la manne : mannéotétrose et manninotriose (*C. R.*, t. **134**, p. 1586 ; 1902. *Bull.* [3], t. **27**, p. 707*, 947; 1902).
73. Sur le stachyose (*C. R.*, t. **136**, p. 1569; 1903. *Bull.* [3], t. **29**, p. 706*, 888 ; 1903).
74. Sur les transformations des sucres à multirotation (*Bull.* [3], t. **33**, p. 4*. 260*, 337*; 1905).
75. Sur l'ergotinine (*Journ. de Ph. et de Ch.* [6], t. **24**, p. 397; 1906) (formule et propriétés).
76. Sur l'ergotinine (*Union pharmaceutique*, t. **48**, p. 250; 1907).
77. Sur la recherche de l'albumine. Réponse à M. Répiton (*Bull.* [4], t. **1**, p. 974; 1907).
78. Sur l'ergostérine et la fongistérine (*C. R.*, t. **147**, p. 75; 1908. *Ann. Chim. Phys.* [8], t. **15**, p. 313; 1908. *Bull.* [4], t. **3**, p. 853*; 1908).
79. Sur l'amidon soluble (*C. R.*, t. **148**. p. 1775; 1909. *Bull.* [4], t. **5**, p. 902; 1909).
80. Polémiques avec M. Fouard sur l'amidon soluble (*Bull.* [4], t. **5**, p. 310*, 804*; 1909).
81. Sur une base nouvelle retirée du seigle ergoté, l'ergothionéine (*C. R.*, t. **149**, p. 222; 1909. *Journ. de Ph. et de Ch.* [6], t. **30**, p. 145; 1909. *Bull.* [4], t. **5**, p. 844* ; 1909).
82. Sur les relations de la callose avec la fongose (*C. R.*, t. **151**, p. 447; 1910).
83. Sur l'ergotinine cristallisée (*Bull. Scienc. Pharmacol.*, t. **18**, p. 20; 1911).
84. Sur la recherche de l'albumine et du glucose dans l'urine (*Bull. Scienc. Pharmacol.*, t. **20**, p. 129; 1913).
85. Sur l'hydrolyse de l'inulino (*Bull.* [4], t. **13**, p. 771*; 1913).

86. Sur la défécation de l'urine par le nitrate acide de mercure (*Journ. de Ph. et de Ch.* [7], t. **9**, p. 602; 1914).

87. Sur la pluralité des amidons (*C. R.*, t. **158**, p. 1353; 1914. *Bull.* [4], t. **11**, p. 898*; 1912; t. **15**, p. 702*; 1914; t. **17**, p. 83; 1915).

88. Sur la pluralité des amyloses (*C. R.*, t. **159**, p. 530; 1914). — Communication sur les deux sujets précédents à l'association française pour l'avancement des sciences, Congrès du Havre, p. 274 du volume *Notes et Mémoires*; 1914.

89. Extraction de la choline du seigle ergoté (*Bull.* [4], t. **15**, p. 412*; 1914).

90. La pelletiérine et la 9e édition de la Pharmacopée des Etats-Unis (*Journ. de Ph. et de Ch.* [7], t. **15**, p. 158; 1917).

PUBLICATIONS DIVERSES

91. De l'albumine. Thèse de Pharmacie (voir n° 1). In-4° de 59 pages, Paris, 1872.

92. Treize ans de Pharmacie. Brochure in-8° de 16 p. — Imprim. Radenez, à Montdidier, 1885.

93. Extraits des travaux scientifiques de Tanret; brochure in-4° contenant 34 mémoires. Paris, Gauthier-Villars et fils; 1895.